АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXIX

2
ВЫПУСК

ФЕВРАЛЬ
1955

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ВЯЗКОСТИ ПРИ СМЕШЕНИИ ЖИДКОСТЕЙ

А. Б. Здановский

Вследствие большого научного и технического интереса к вязкостям жидких смесей проведено свыше двух тысяч исследований [1, 2]. Однако, как отмечает Гатчек [1], основное затруднение при установлении определенных заключений из громадного числа данных состоит в том, что закон «идеальных» смесей не известен.

В резолюции Совещания по вязкости жидкостей и коллоидных растворов [2], состоявшегося в 1941 г. в Москве, рекомендовалось по разделу теории уделить большее внимание методике теоретического расчета вязкости различных смесей.

Ниже дается вывод новой зависимости для идеальных жидкостей (без объемных и термохимических эффектов смешения).

По правилу аддитивности

$$\eta = x_1\eta_1 + x_2\eta_2, \tag{1}$$

где η — вязкость смеси; η_1 и η_2 — вязкости отдельных компонентов; x_1 и x_2 — весовые, объемные или молярные фракции отдельных компонентов.

Многократная проверка этого правила показала, что оно не применимо к вязкостям смесей. Поэтому в литературе появились многие другие, эмпирические формулы.

В 1887 г. Аррениус [3] принял аддитивность для логарифмов вязкости:

$$\lg \eta = x_1 \lg \eta_1 + x_2 \lg \eta_2 \tag{2}$$

В 1901 г. Лис [4] и в 1905—1906 гг. Бингам [5,6] пришли к выводу, что не вязкость и ее логарифм, а текучесть, т. е. обратная величина вязкости, меняется прямолинейно:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{x_1}{\eta_1} + \frac{x_2}{\eta_2}. \tag{3}$$

В 1913 г. Долезалек и Шульце [7] для вязкости идеальных жидкостей предложили формулу

$$\eta = (x_1\eta_1^{1/2} + x_2\eta_2^{1/2})^2, \tag{4}$$

которая для случаев с образованием новых соединений соответственно усложняется

$$\eta = [x_1\eta_A^{1/2} + x_2\eta_{AB}^{1/2} + (1 - x_1 - x_2)\,\eta_B^{1/2}]^2, \tag{5}$$

где η_A, η_B и η_{AB} — вязкости исходных компонентов и нового соединения; x_1, x_2 и $(1 - x_1 - x_2)$ — их объемные доли.

В 1917 г. Кендаль и Монроэ [8] ввели в употребление новую формулу, предполагающую аддитивность корней кубичных вязкости:

$$\eta^{1/3} = x_1\eta_1^{1/3} + x_2\eta_2^{1/3}. \tag{6}$$

В дальнейшем при выводе новых зависимостей для вязкости смесей было широко использовано полуэмпирическое уравнение А. И. Бачинского [9]:

$$\eta = \frac{c}{v - w}, \tag{7}$$

где η — вязкость; v — удельный объем; w — удельный предельный объем и c — постоянная («модуль вязкости»).

В 1920 г. Мейер и Милиус [10] в целях приложения уравнения (7) к смесям приняли, что

$$v = x_1 v_1 + x_2 v_2$$

и

$$w = x_1 w_1 + x_2 w_2.$$

В результате они получили выражение

$$\frac{c}{\eta} = x_1 \frac{c_1}{\eta_1} + x_2 \frac{c_2}{\eta_2}, \tag{8}$$

в котором кроме вязкости η остаются еще неизвестными значения c смесей.

В 1921 г. А. И. Бачинский [11], исходя из равенств

$$v + \Delta v = x_1 v_1 + x_2 v_2$$

и

$$w + \Delta w = x_1 w_1 + x_2 w_2,$$

приходит к такой формуле для смесей:

$$\frac{c}{\eta} = x_1 \frac{c_1}{\eta_1} + x_2 \frac{c_2}{\eta_2} - (\Delta v - \Delta w), \tag{9}$$

в которой Δv — сжатие при смешении и Δw — «молекулярное сжатие». В отношении величины константы c сам автор отмечает, что «нет никакого простого соотношения между значением ее для смеси, с одной стороны, и значениями ее для компонентов и концентрацией одного из компонентов, с другой стороны».

Г. П. Лучинский [12], однако, принимает, что в формуле (7) не только v и w, но и c меняются прямолинейно при смешении идеальных жидкостей. В результате этого он получает

$$\eta = \frac{x_1 (v_1 - w_1) \eta_1 + x_2 (v_2 - w_2) \eta_2}{x_1 (v_1 - w_1) + x_2 (v_2 - w_2)}, \tag{10}$$

где x_1 и x_2 — весовые доли компонентов. Для неидеальных смесей в правой части равенства в качестве поправочного множителя появляется $e^{k\sqrt{x}}$, где x — молярная доля компонента, содержащегося в меньшем количестве, и k — коэффициент.

Журнальная полемика последних двух авторов [11, 12] показала, что: 1) формула А. И. Бачинского не позволяет производить расчеты вязкости смесей только по данным, относящимся к отдельным компонентам, если не известны c смесей, находимые в каждом отдельном случае из опыта, и 2) формула Г. П. Лучинского справедлива только для отдельных двойных систем, так как далеко не всегда константы c имеют аддитивный характер.

Ишикава [13] предложил для смесей без химического взаимодействия эмпирическую формулу такого вида:

$$\eta = \frac{x_1 k_1 a_1 \eta_1 + x_2 k_2 a_2 \eta_2}{x_1 k_1 a_1 + x_2 k_2 a_2}, \tag{11}$$

где x_1 и x_2 — молярные доли компонентов, a_1 и a_2 — степени ассоциации компонентов, k_1 и k_2 — константы. Приведенная зависимость сходна с формулой Г. П. Лучинского. Вейхгерц и Гугель [14], руководствуясь эмпирически установленной прямолинейной зависимостью между $\frac{1}{\varphi_1 - \varphi}$ и $\frac{x_1}{x_2}$, нашли

$$\frac{1}{\varphi_1 - \varphi} = -\frac{1}{\varphi_1'} \frac{x_1}{x_2} + \frac{1}{\varphi_1 - \varphi_2}, \tag{12}$$

где φ — текучесть смеси, φ_1 и φ_2 — текучести компонентов, x_1 и x_2 — молярные доли компонентов, φ_1' — производная текучести по составу при $x_2 = 0$. Позже Гугель [15] показал идентичность этой формулы с другими, выведенными из формулы А. И. Бачинского.

Недавно Коттлер [16], используя уравнение (7), принимает для идеальных смесей

$$C = (C_A)^{x_1} (C_B)^{x_2}$$

и для неидеальных смесей

$$C = C_{\mathrm{A}}^{x_1} C_{\mathrm{B}}^{x_2} C_{\mathrm{AB}}^{x_1 x_2}.$$

где C_{AB} — новая константа, характеризующая смесь компонентов А и В, x_1 и x_2 — молярные доли компонентов. Он находит для идеальных смесей

$$\frac{C_{\mathrm{A}}^{x_1} C_{\mathrm{B}}^{x_2}}{\eta} = x_1 \frac{C_{\mathrm{A}}}{\eta_1} + x_2 \frac{C_{\mathrm{B}}}{\eta_2} \tag{13}$$

и для неидеальных смесей

$$\frac{C_{\mathrm{A}}^{x_1} C_{\mathrm{B}}^{x_2} C_{\mathrm{AB}}^{x_1 x_2}}{\eta} = x_1 \frac{C_{\mathrm{A}}}{\eta_1} + x_2 \frac{C_{\mathrm{B}}}{\eta_2} + \Delta v. \tag{14}$$

В литературе имеются и другие формулы для смесей [17—19], при выводе которых с теми или иными допущениями используются различные эмпирические зависимости вязкости от температуры, а расчеты по таким формулам производятся обычно только при наличии политермических данных для отдельных компонентов, а иногда и для смесей.

Френкель [20] также использует температурную зависимость. В одном случае он руководствуется диффузионным механизмом, в другом — исходит из рассмотрения свободного объема («кавитационных флуктуаций»). В результате, после некоторых допущений, автор соответственно находит

$$\eta = x_1 \eta_1^{x_1} \eta_{12}^{x_2} + x_2 \eta_{12}^{x_1} \eta_2^{x_2} \tag{15}$$

и

$$\lg \eta = x_1^2 \lg \eta_1 + x_2^2 \lg \eta_2 + 2 x_1 x_2 \lg \eta_{12}, \tag{16}$$

где x_1 и x_2 — молярные фракции компонентов, η_1 и η_2 — вязкости компонентов, η_{12} — вспомогательный коэффициент «взаимной вязкости», характеризующий взаимодействие обоих компонентов.

В отношении формулы (15) Френкель признает, что «этот результат, повидимому, не согласуется с опытными данными». Формула (16), по его мнению, может дать удовлетворительный результат.

В последнее время появились работы, в которых даются новые выражения для ранее предложенных зависимостей.

Лаути [21] заменяет вязкость η в формулах (2) и (6) на текучесть φ:

$$\lg \varphi = x_1 \lg \varphi_1 + x_2 \lg \varphi_2 \tag{17}$$

и

$$\varphi^{1/3} = x_1 \varphi_1^{1/3} + x_2 \varphi_2^{1/3}. \tag{18}$$

Грюнберг и Ниссан [22] вводят дополнительный член в формулу Аррениуса:

$$\lg \eta = x_1 \lg \eta_1 + x_2 \lg \eta_2 + x_1 x_2 d, \tag{19}$$

где x_1 и x_2 — молярные доли компонентов, d — характеристическая константа системы, определяемая из соотношений

$$d = \frac{\lg \eta}{\lg p}\, b \text{ и } \lg \gamma_1 = b x_2,$$

где p — упругость пара, γ_1 — коэффициент активности первого компонента и b — константа.

Эзрохи [23] выражает относительную вязкость η растворов нескольких электролитов следующим образом:

$$\lg \eta = \Sigma \lg \eta_i, \tag{20}$$

где η_i — парциальные относительные вязкости растворов отдельных электролитов. Последние определяются так:

$$\lg \eta_i = A_i C_i (1 + B_i C),$$

где C_i — концентрации отдельных электролитов, $C = \Sigma C_i$ в г-экв./л, A_i и B_i — коэффициенты, зависящие от природы электролитов и температуры. Расчеты по данному методу, произведенные для нескольких солевых систем (без химического взаимодействия солей в растворах), дают хорошие результаты.

Сринивасан [24] применяет формулу (6) к неидеальным смесям в таком виде:

$$\eta^{1/3} = \frac{\rho}{100}\left(v_1\eta_1^{1/3} + v_2\eta_2^{1/3}\right)\left(\frac{\rho}{\rho_{\text{выч}}}\right)^m, \tag{21}$$

где v_1 и v_2 — объемы чистых компонентов в 100 г смеси, ρ — наблюденная плотность смеси, $\rho_{\text{выч}}$ — плотность, вычисленная по формуле $\frac{100}{v_1+v_2}$, и m — постоянная.

Хакраварти [25] предлагает для расчета вязкости неидеальных жидких смесей следующую формулу:

$$\eta^{1/3} = \left(x_1\frac{M_1}{\rho_1}\eta_1^{1/3} + x_2\frac{M_2}{\rho_2}\eta_2^{1/3}\right)\left(\frac{\rho}{M_1x_1 + M_2x_2}\right)\left(\frac{\rho}{x_1\rho_1 + x_2\rho_2}\right)^m, \tag{22}$$

где x_1 и x_2 — весовые доли компонентов, ρ, ρ_1, ρ_2 — плотности смеси и компонентов, M_1 и M_2 — молекулярные веса компонентов, m — постоянная.

Асмус [26] применяет к смесям растворов электролитов с общей концентрацией C эмпирическую формулу Джонса и Доле:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A\sqrt{C} + BC, \tag{23}$$

вычисляя константы A и B смесей по правилу аддитивности.

В литературе встречаются и более сложные формулы для расчета вязкости смесей с числом постоянных до четырех [27].

Рассмотренные нами формулы в большинстве своем чисто эмпирического происхождения. Часть из них выводится на основе эмпирически найденных исходных зависимостей или из других, недостаточно строгих теоретических предпосылок. Поэтому до сих пор оставались невыясненными 1) способ выражения относительных количеств (весовой, молярный, объемный) компонентов, отвечающий природе явлений, и 2) истинные причины отклонения вычисленных по различным формулам значений вязкости от экспериментально найденных.

По некоторым из приведенных нами формулам критические замечания можно найти также в монографиях Гатчека [1] и Г. М. Панченкова [28].

Значительным вкладом в науку о вязкости жидкостей явилась разработанная в последние годы теория Г. М. Панченкова [28]. Вытекающие из нее количественные соотношения позволяют в хорошем согласии с опытом производить расчеты вязкости индивидуальных жидкостей при различных температурах и давлениях из других физических параметров.

Однако формулы, предложенные Г. М. Панченковым [28], а также Р. П. Айрапетовой и Р. И. Филатовой [29] для расчета вязкости двойных смесей, содержат две неизвестные величины (A и E), определяемые только из опытных данных при двух разных температурах. При этом одна из них — «постоянная» A — криволинейно меняется в зависимости от состава смеси. Поэтому большинство литературных данных, относящихся к вязкости смесей при одной температуре, оказываются совершенно недостаточными для производства вышеуказанных расчетов.

В целях определения вязкости смесей, составленных из двух и большего числа идеальных жидкостей (типа изопьестических растворов) в зависимости от свойств отдельных компонентов при постоянной температуре, ниже приводится вывод новой формулы, основанный на гидродинамических представлениях.

Как известно, стационарный поток жидкости в трубке малого диаметра определяется по формуле Пуазейля [1]:

$$Q = \frac{\pi R^4 P}{8L\eta},$$

где Q — объем жидкости, протекающей в единицу времени через трубку длиной L с радиусом R; P — давление, заставляющее жидкость течь по трубке; η — коэффициент вязкости жидкости.

При замене одной жидкости другой (при прочих равных условиях) меняются значения Q, P и η. Если P представляет только гидростатическое давление (для открытых вискозиметров), то ее изменение будет связано только с изменением плотности ρ исследуемых жидкостей. Поэтому формулу Пуазейля для указанных условий можно выразить так:

$$Q = \alpha \frac{\rho}{\eta},$$

где α — постоянная для принятых условий опыта.

При аддитивном изменении плотности шариков постоянного размера при прочих равных условиях по закону Стокса находим

$$V = \frac{2r^2 g}{9\eta'}(\rho - \rho') = \frac{2r^2 g}{9\eta'}(x_1\rho_1 + x_2\rho_2 + \ldots - \rho') = x_1 V_1 + x_2 V_2 + \ldots,$$

где V, V_1, V_2, ... — скорости падения шариков, характеризующихся плотностями ρ, ρ_1, ρ_2, ..., соответствующими смеси и отдельно взятым веществам; x_1, x_2, ... — объемные доли компонентов смеси; ρ' и η' — плотность и вязкость среды, в которой наблюдается падение шариков. Следовательно, при указанных условиях скорость падения шариков любого состава складывается аддитивно из скоростей падения шариков, приготовленных из отдельных веществ.

По аналогии с этим следствием, вытекающим из закона Стокса, принимаем, что и скорость прохождения смешанной жидкости через трубку будет аддитивно складываться из скоростей движения отдельно взятых идеальных жидкостей:

$$Q = x_1 Q_1 + x_2 Q_2 + \ldots,$$

где x_1, x_2, ... — объемные доли смешиваемых жидкостей.

Следовательно:

$$\frac{\rho}{\eta} = x_1 \frac{\rho_1}{\eta_1} + x_2 \frac{\rho_2}{\eta_2} + \ldots \tag{24}$$

или

$$\eta = \frac{x_1\rho_1 + x_2\rho_2}{\frac{x_1\rho_1}{\eta_1} + \frac{x_2\rho_2}{\eta_2}} = \frac{\rho_2 + (\rho_1 - \rho_2)x_1}{\frac{\rho_2}{\eta_2} + \left(\frac{\rho_1}{\eta_1} - \frac{\rho_2}{\eta_2}\right)x_1},$$

где отношения ρ/η, ρ_1/η_1, ρ_2/η_2, ... представляют кинематические текучести смеси и отдельных компонентов.

Аналогичная зависимость для смеси газов была предложена Манном [30].

Обратимся теперь к проверке приложимости новой формулы к смесям идеальных и неидеальных жидкостей.

В табл. 1 и 2 приведены экспериментальные данные Линебаргера [31] для двух органических систем, характеризующихся свойствами идеальных жидкостей при сравнительно больших разницах в вязкостях выбранных компонентов. Там же приведены вычисленные Лисом [4] по формулам (1), (2) и (3) значения вязкости смесей при объемном выражении содержания компонентов. Последние столбцы таблиц отвечают вычисленным по новой формуле значениям вязкости смесей.

Из приведенных таблиц явствуют, что наибольшее согласие с опытом дает вновь предложенная формула (24). Отклонения вычисленных по

Таблица 1

Вязкости в системе этиловый эфир — бензол при 25°

% бензола			d^{25}_{25}	η экспер. в сантипуазах	η вычисленная по формулам			
вес.	объемн.	мол.			(1)	(2)	(3)	(24)
0	0	0	0,7094	0,230	—	—	—	—
28,6	25,2	27,5	0,7537	0,282	0,323	0,293	0,273	0,281
56,9	52,6	55,6	0,7997	0,362	0,424	0,380	0,340	0,357
75,7	72,4	74,7	0,8317	0,438	0,497	0,459	0,415	0,433
100	100	100	0,8839	0,599	—	—	—	—

Таблица 2

Вязкости в системе нитробензол — бензол при 25°

% бензола			d^{25}_{25}	η экспер. в сантипуазах	η, вычисленная по формулам			
вес.	объемн.	мол.			(1)	(2)	(3)	(4)
0	0	0	1,2020	1,834	—	—	—	—
14,4	18,8	21,0	1,1420	1,417	1,602	1,486	1,323	1,411
37,6	45,2	48,7	1,0562	1,017	1,277	1,104	0,950	1,029
80,1	86,4	86,4	0,9276	0,681	0,790	0,711	0,668	0,688
100	100	100	0,8766	0,599	—	—	—	—

Таблица 3

Вязкости смесей из равных объемов растворов NaCl и NH_4Cl при 15°

Смешиваемые растворы						Смесь					
NaCl			NH_4Cl			v	η экспер.	η вычисленная по формулам			
m_1	v_1	η_1	m_2	v_2	η_2			(1)	$\Delta\eta\cdot10^3$	(24)	$\Delta\eta\cdot10^3$
2	0,9266	1,365	1	0,9849	1,113	0,9545	1,223	1,239	+16	1,230	+7
2	0,9266	1,365	2	0,9703	1,091	0,9483	1,214	1,228	+14	1,216	+2
2	0,9266	1,365	3	0,9574	1,083	0,9420	1,209	1,224	+15	1,210	+1
2	0,9266	1,365	4	0,9450	1,086	0,9357	1,208	1,225	+17	1,211	+3
2	0,9266	1,365	5	0,9335	1,106	0,9299	1,208	1,236	+28	1,223	+15
4	0,8678	1,783	1	0,9849	1,113	0,9209	1,361	1,448	+87	1,359	—2
4	0,8678	1,783	2	0,9703	1,091	0,9154	1,361	1,437	+76	1,372	+11
4	0,8678	1,783	3	0,9574	0,083	0,9098	1,364	1,433	+69	1,364	0
4	0,8678	1,783	4	0,9450	1,086	0,9045	1,369	1,435	+66	1,364	—5
4	0,8678	1,783	5	0,9335	1,106	0,8991	1,382	1,445	+63	1,377	—5

Обозначения: m_1 и m_2—концентрации солей в г-экв./л; v_1, v_2 и v — удельные объемы растворов.

ней значений вязкости от наблюденных лежат в пределах возможных погрешностей опыта (до 1%).

В качестве достаточно надежных идеальных жидкостей могут быть использованы растворы электролитов с близкими активностями воды (например, при одинаковых нормальностях), при сливании которых растворенные вещества химически не взаимодействуют (например, NaCl и KCl, NaCl и $MgCl_2$).

В целях проверки этого положения нами приводятся данные по экспериментальным и вычисленным значениям вязкости для трех тройных систем: NaCl — NH_4Cl — H_2O, NaCl — KCl — H_2O и NaOH—Na_2CO_3 — H_2O.

В табл. 3 представлены опытные данные Брюкнера [32] по вязкости отдельных и смешанных (в равных объемах) растворов NaCl и NH_4Cl при различных нормальностях.

Расчет η по формуле (24) производился следующим образом:

$$\eta = \frac{x_1\rho_1 + x_2\rho_2}{x_1\frac{\rho_1}{\eta_1} + x_2\frac{\rho_2}{\eta_2}} = \frac{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2}\right)}{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{v_1\eta_1} + \frac{1}{v_2\eta_2}\right)} = \frac{v_1 + v_2}{\frac{v_1}{\eta_2} + \frac{v_2}{\eta_1}}.$$

Рассчитанные по формуле (24) значения вязкости смешанных растворов достаточно хорошо согласуются с опытными данными табл. 3. Максимальные положительные отклонения $\Delta\eta$ при наибольших различиях в концентрациях сливаемых растворов могут быть объяснены изменением вязкости исходных растворов вследствие перераспределения воды между ними в смесях [33].

Последнее явление наиболее наглядно выявляется на рис. 1, на котором криволинейный характер изменения ρ/η для растворов отдельных солей [32] указывает на влияние перераспределения воды при сливании растворов различных нормальностей (N).

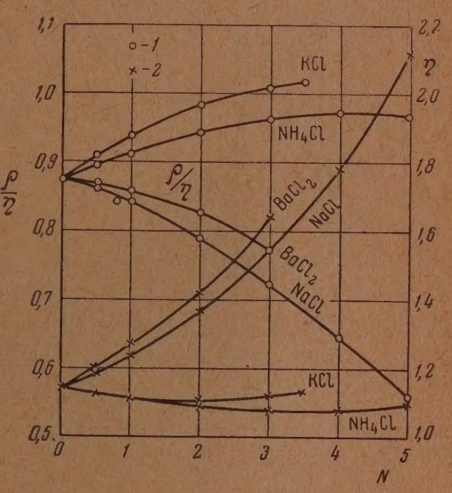


Рис. 1. Изменение 1 — ρ/η и 2 — η растворов NaCl, KCl, NH_4Cl и $BaCl_2$ в зависимости от нормальности растворов при 15°

На рис. 2 показано изменение ρ/η в зависимости от различных соотношений четырехмоляльных растворов NaCl и KCl, вязкость которых изучалась Эзрохи [23], Раби и Кавей [34]. Большинство точек, отвечающих опытным значениям ρ/η, лежат на трех прямых изотермах в согласии с формулой (24).

Отклонение четырех крайних точек от указанных прямых можно, повидимому, объяснить неидентичностью условий опытов по определению состава вязкости исходных и смешанных растворов солей.

Расчеты по формуле (24), произведенные по данным Брюкнера [32] для смесей из равных объемов $1N$, $2N$ и $3N$ равноэквивалентных растворов NaCl и KCl при 15°, дали отклонения $\Delta\eta$ соответственно в —0,07, —0,38 и + 5,38%. Следовательно, в системе NaCl — KCl—H_2O расхождения между опытом и расчетом имеют место только при наличии экспериментальных погрешностей.

На рис. 3 показано изменение ρ/η и η [35] в зависимости от объемных соотношений $8N$ растворов NaOH и Na_2CO_3 в смесях при 40°. Аналогичные зависимости отмечаются также для 20 и 30°. Положение точек на приведенной диаграмме указывает на применимость к системе Na_2CO_3 — NaOH — H_2O расчетной формулы (24) и на непригодность формулы (1).

Обратимся теперь к системам, в которых наблюдается химическое взаимодействие между компонентами с образованием рациональных максимумов и минимумов на диаграммах состав — свойство.

В работе М. И. Равича [36] имеются опытные данные по вязкости системы K_2O — P_2O_5 — H_2O, в которой при взаимодействии электролитов образуется новое химическое соединение K_3PO_4.

На рис. 4 показано изменение ρ/η и η в зависимости от состава смеси растворов K_2O и P_2O_5 для изоконцентраты 18 мол.% при 0°. Аналогичная диаграмма по данным Равича получается и для изотермы 25°. Из этих данных следует, что при переходе от η к ρ/η положение сингу-

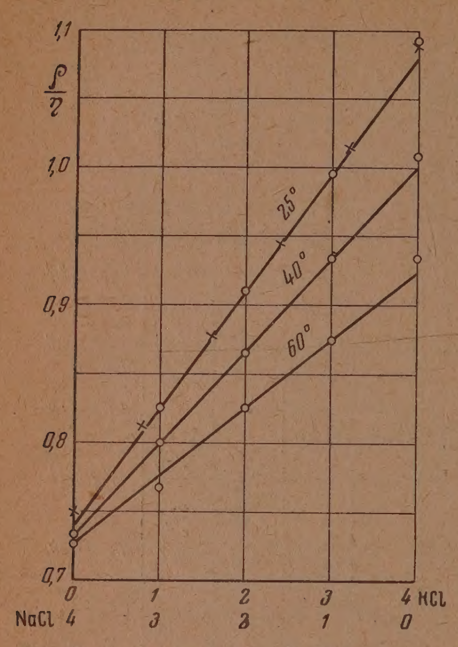


Рис. 2. Смеси растворов NaCl и KCl, содержащих 4 г-мол. на 1000 г H_2O при 25 и 60° (○ — данные Эзрохи, × — Раби и Кавей)

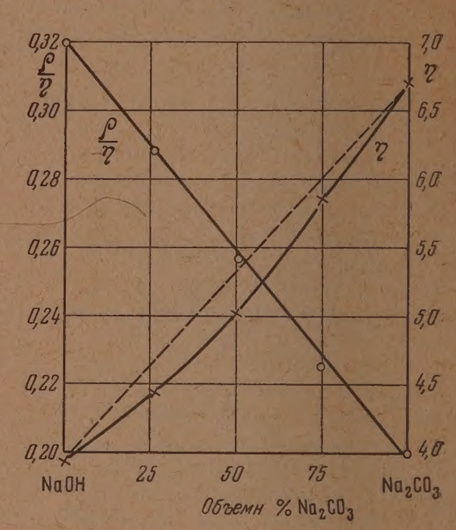


Рис. 3. Смеси растворов NaOH и Na_2CO_3, содержащих 8 г-экв./л при 40°

лярной точки на ординате, отвечающей составу K_3PO_4, сохраняется, а по обе стороны от нее появляются прямые, характерные для систем без химизма ($K_2O — K_3PO_4 — H_2O$ и $K_3PO_4 — P_2O_5 — H_2O$) и поддающиеся расчету по формуле (24).

Аналогичные случаи встречаются и в области органических систем. В качестве примера на рис. 5 показано изменение η и ρ/η в системе *m*-фенилендиамин — бензойная кислота, вязкость которой при различных температурах изучалась Н. С. Курнаковым и Э. Б. Штерниной [37].

Следует, однако, указать, что отмеченные на рис. 4 и 5 закономерности изменения η и ρ/η в зависимости от соотношения компонентов далеко не всегда наблюдаются. Во многих случаях линии значений ρ/η искривляются по причине диссоциации вновь образовавшихся соединений или их взаимодействия с отдельными компонентами. В подобных случаях расчеты по формуле (24) в принципе возможны только при наличии дополнительных сведений, получаемых при изучении других свойств системы или из теоретических предпосылок о количественном соотношении между отдельными компонентами и их соединениями.

По классификации Н. С. Курнакова среди систем с химическим взаимодействием следует различать рациональные (сингулярные) и иррациональные системы в соответствии с характером кривых на диаграммах вязкость — состав. Такое разделение является условным, так как диаграммы ρ/η — состав с сингулярными точками можно получить для систем, имеющих иррациональные максимумы на диаграммах η — состав. В частности, для системы дифенилметан — хлористая сурьма, для которой данные по вязкости представлены в работе Н. С. Курнакова [38], диаграммы кинематической текучести (ρ/η), выраженной относительно

молярных и объемных процентов, на рис. 6 и 7 имеют рациональные минимумы на ординате химического соединения $C_6H_5CH_2C_6H_5 \cdot 2SbCl_3$.

«Размытые», но рациональные минимумы наблюдаются на диаграмме ρ/η — состав при 80 и 90° в системе нафталин — хлористая сурьма, для

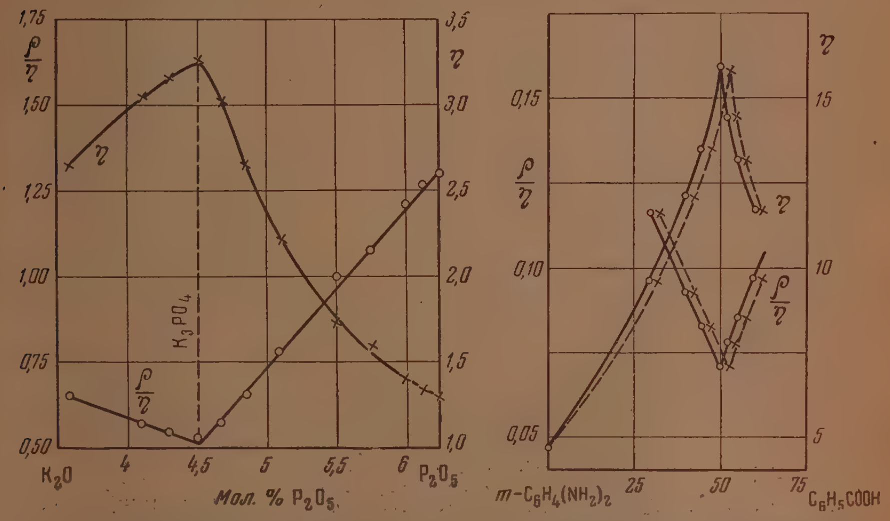


Рис. 4. Смеси растворов K_2O и P_2O_5 при концентрациях 18 мол. % при 0°

Рис. 5. Система *m*-фенилендиамин — бензойная кислота при 90° (○ — мол. %, × — объемн. %)

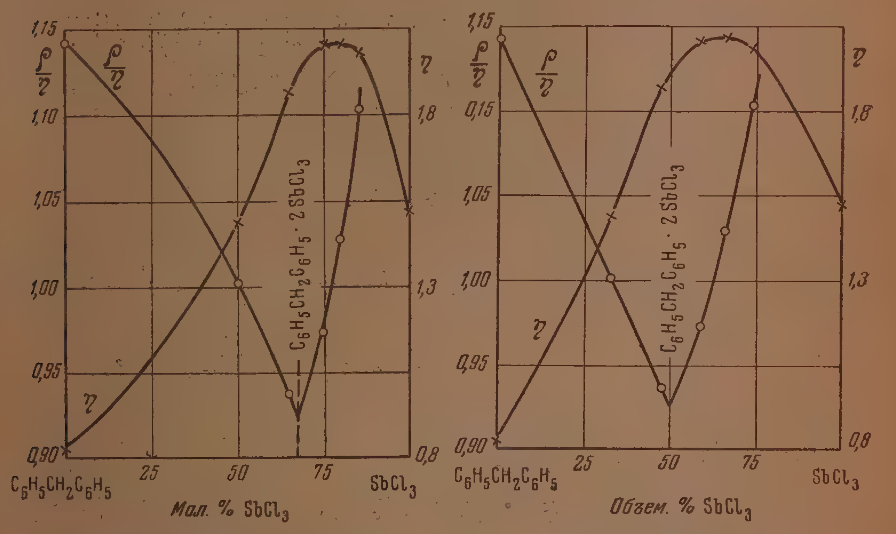


Рис. 6. Система дифенилметан — трехлористая сурьма при 100°

Рис. 7. Система дифенилметан — трехлористая сурьма при 100°

которой Н. С. Курнаков [38] отмечал иррациональные максимумы на диаграмме η — состав.

Таким образом диаграммы кинематическая текучесть — состав могут найти полезное применение наряду с другими методами физико-химического анализа.

ВЫВОДЫ

1. Дан краткий обзор имеющихся зависимостей по вязкости смесей.

2. Выведена новая формула, устанавливающая аддитивное изменение кинематической текучести при смешении идеальных жидкостей.

3. На примерах двух органических систем и трех водносолевых систем без химического взаимодействия показано достаточно хорошее согласие между экспериментальными и найденными по новой формуле значениями вязкости смешанных растворов.

4. Химическое взаимодействие между компонентами достаточно отчетливо выявляется на диаграммах «кинематическая текучесть — состав», имеющих рациональные минимумы даже в системах, для которых отмечаются иррациональные максимумы на диаграммах «вязкость — состав».

Всесоюзный научно-исследовательский
институт галургии
Ленинград

Поступила
4. XII. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Гатчек, Вязкость жидкостей, Н.-техн. изд-во, 1935, стр. 25—48 и 148—173.
2. Совещание по вязкости жидкостей и коллоидных растворов, Изд-во АН СССР, т. 1, стр. 41—45, 1941.
3. S. Arrhenius, Zs. phys. Chem., 1, 285, 1887.
4. Ch. H. Lees, Phil Mag., (6), 1, 128, 1901.
5. H. C. Jones a. E. C. Bingham, Amer. Chem. Journ., 34, 481, 1905.
6. E. C. Bingham, Amer. Chem. Journ., 35, 195, 1906.
7. Dolezalek u. Schulze, Zs. phys. Chem., 83, 45, 1913.
8. J. Kendall a. K. Monroe, Journ. Amer. Chem. Soc., 39, 1787, 1917.
9. А. И. Бачинский, Временник им. Х. С. Леденцова, № 3, 23—92, 1913; Zs. phys. Chem., 84, 643, 1913.
10. J. Meyer u. B. Mylius, Zs. phys. Chem., 95, 349, 1920.
11. А. И. Бачинский. Изв. Физ. института и Института биолог. физики, 1, вып. 5—6, 293, 1921; Журн. физ. химии, 9, 597, 1938.
12. Г. П. Лучинский, Журн. физ. химии, 8, 830, 1936 и 12, 680, 1938. Совещание по вязкости жидкостей и коллоидных растворов, Изд-во АН СССР, т. 1. стр. 41, 1941
13. I. Ishikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 4, 5, 1929; 4, 10, 1935.
14. И. Вейхгерц и Б. Гугель, ДАН, 4, 121, 1936.
15. Б. М. Гугель, Журн. физ. химии, 9, 105, 1938.
16. F. Kottler, Journ. Phys. Chem., 47, 277, 1943; 48, 76, 1944.
17. McLeod, Trans. Farad. Soc., 19, 17, 1923.
18. K. Spells, Trans. Farad. Soc., 32, 530, 1936.
19. R. Linke, Zs. phys. Chem., 188A, 17, 1941.
20. Я. И. Френкель, Совещание по вязкости жидкостей и коллоидных растворов, Изд-во АН СССР, т. 2, 30, 1944.
21. R. Lautié, Bull. Soc. chim., 353, 1946.
22. L. Grünberg, A. Nissan, Nature, 164, 799, 1949.
23. Л. Л. Эзрохи, Журн. прикладн. химии, 26, 802, 1953; Труды ВНИИГ, вып. 27, 113, 1953.
24. M. K. Srinivasan, Journ. Indian Chem. Soc., 16, 305, 1939.
25. A. S. Chacravarti, Current Sci., 16, 23, 1947.
26. E. Amsus, Ann. Phys., (5), 36, 166, 1939; Zs. phys. Chem., 47, 357, 1940.
27. Barnes, Zs. phys. Chem., 47, 376, 1904.
28. Г. М. Панченков, Теория вязкости жидкостей, Гостоптехиздат, 1947; Журн. физ. химии, 24, 1390, 1950.
29. Р. П. Айрапетова и Р. И. Филатова, Журн. общ. химии, 24, 799, 1954.
30. Mann, Gas- u. Wasserfach., 73, 570, 1930.
31. C. E. Linebarger, Amer. Journ. Sci. (4), 2, 331, 1896.
32. H. Brückner, Wied. Ann., 42, 287, 1891.
33. А. Б. Здановский, Закономерности в изменениях свойств смешанных растворов, Тр. Соляной лаборатории АН СССР, вып. 6, 1936.
34. C. E. Ruby a. J. Kawai, Journ. Amer. Chem. Soc., 48, 1119, 1926.
35. L. B. Hitchcock a. J. S. McIlhenny, Ind. Eng. Chem., 27, 465, 1935.
36. М. И. Равич, Изв. СФХА АН СССР, 13, 331, 1940.
37. Н. С. Курнаков и Э. Б. Штернина, Изв. СФХА АН СССР, 13, 135, 1940.
38. Н. С. Курнаков, ЖРФ-ХО, 47, 558, 1915; 48, 1658 и 1698, 1916; Zs. anorg. Chem., 135, 81, 1924.

О СВЯЗИ ПОТЕНЦИАЛОВ НУЛЕВЫХ ЗАРЯДОВ МЕТАЛЛОВ С ИХ ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Е. А. Укше и А. И. Левин

В последнее время стало очевидным, что кинетика электродных процессов — их скорость и механизм — во многом определяются потенциалами нулевого заряда металлов. Значение этих величин для электрохимии было подробно разобрано в работах А. Н. Фрумкина [1,2], Б. Н. Кабанова [3], Л. И. Антропова [4], Б. В. Эршлера [5] и др. Однако определение нулевых точек проводилось главным образом экспериментально [3], и единственным указанием на возможность их теоретического расчета являлось открытое А. Н. Фрумкиным положение, согласно которому разница между нулевыми точками двух металлов примерно равна их контактному потенциалу, т. е.

$$_1\varphi_0 - {_2\varphi_0} \approx V_{1,2}. \qquad (1)$$

Отклонения от этой закономерности, по А. Н. Фрумкину, должно быть обусловлены адсорбцией дипольных молекул растворителя (воды) на границе фаз электрод — электролит.

Так как контактный потенциал равен разности работ выхода электрона из соответствующих металлов (φ_ε), то

$$_1\varphi_0 - {_2\varphi_0} \approx {_1\varphi_\varepsilon}. \qquad (2)$$

Основываясь на этом, Р. М. Васенин [6] предположил, что существует следующая зависимость для данного металла

$$\varphi_0 = a + b\varphi_\varepsilon, \qquad (3)$$

где $b = 0{,}86$ — постоянная; $a = -4{,}25$ V — величина, которой приписывается значение абсолютного нуля потенциала.

Однако при сопоставлении уравнения Р. М. Васенина с опытом наблюдается весьма большой разброс точек, который может быть приписан как неточности в определении потенциалов нулевого заряда, так и, в еще большей степени, неточности в измерении работ выхода электрона. Поэтому судить о правильности уравнения (3) в настоящее время еще затруднительно.

Тем не менее уравнение Р. М. Васенина является единственной попыткой количественного расчета потенциалов нулевого заряда.

Следует учитывать, что потенциал нулевого заряда, определяемый экспериментально, может быть, вообще говоря, разбит на два слагаемых, одно из которых зависит только от природы металла (φ_0), а другое определяется также свойствами раствора, среды (φ_0^*). Поэтому нам кажется рациональным внести понятие об объемной и поверхностной составляющих потенциала нулевого заряда ($\overline{\varphi}_0$ и $\overset{*}{\varphi}_0$), так что

$$\varphi_0 = \overline{\varphi}_0 + \overset{*}{\varphi}_0. \qquad (4)$$

В связи с этим при попытке установить зависимость между свойствами металла и потенциалом нулевого заряда следует иметь в виду именно его объемную составляющую, значение которой в общем случае должно

заметно отличаться от значений определяемых непосредственно из опыта. Это иллюстрируется приводимыми в табл. 1 данными о влиянии природы раствора на нулевую точку ртути.

Таблица 1

Влияние природы водного раствора на потенциал нулевого заряда ртути

Раствор	φ_0 (вольты)	Раствор	φ_0 (вольты)
1,0 *N* KOH	—0,19	1,0 *N* HCl	—0,30
1,0 *N* K_2CO_3	—0,20	1,0 *N* $BaCl_2$	—0,28
1,0 *N* K_2HPO_4	—0,21	1,0 *N* $LaCl_3$	—0,32
1,0 *N* Na_2SO_4	—0,20	1,0 *N* KBr	—0,37
1,0 *N* H_2SO_4	—0,23	3,0 *N* KCNS	—0,49
1,0 *N* CH_3COONa . . .	—0,24	3,0 *N* KJ	—0,59
1,0 *N* KNO_3	—0,28		

Сказанное заставляет полагать, что идеальной сходимости между опытными данными и любой расчетной формулой, связывающей φ_0 с объемными свойствами металла, ожидать не приходится. Тем не менее нами было обнаружено наличие некоторой связи между нулевой точкой металла и его атомным номером. На рис. 1 приведены как эксперименталь-

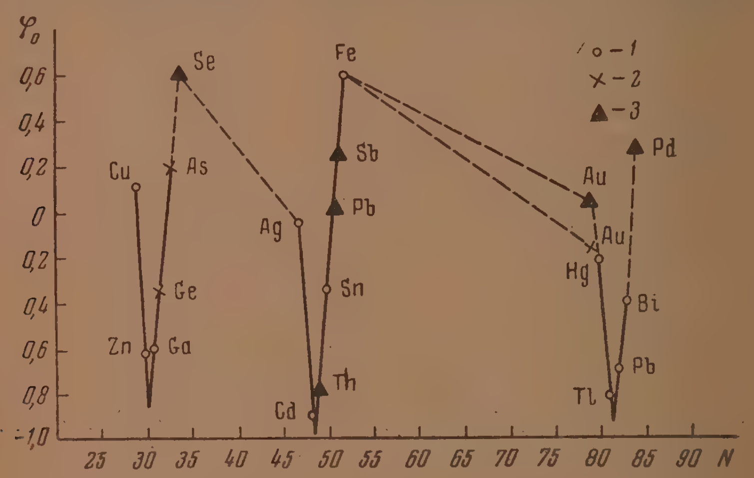


Рис. 1. Зависимость нулевых точек металлов побочных подгрупп периодической системы от их атомного номера (*N*). *1* — экспериментальные данные; *2* — данные, рассчитанные Р. М. Васениным; *3* — нулевые точки, полученные экстраполяцией зависимости $\varphi_0 = f(N)$

ные данные [1, 3, 7], так и рассчитанные для φ_0, приводимые Р. М. Васениным [6]. Здесь же приведены нулевые точки металлов, отсутствующие в литературе и полученные впервые экстраполяцией соответствующей зависимости $\varphi_0 = f(N)$. Таким образом были получены значения нулевых точек для следующих металлов:

Селена (Se^{34}) . . . . . . $\varphi_0 \approx +0,6$ V
Индия (In^{49}) . . . . . . $\varphi_0 \approx -0,8$ V
Сурьмы (Sb^{51}) . . . . . . $\varphi_0 \approx +0,24$ V
Полония (Po^{81}) . . . . . . $\varphi_0 \approx +0,28$ V

Следует заметить, что для указанных металлов отсутствуют не только опытные, но и расчетные данные, за исключением сурьмы, для которой Р. М. Васенин приводит цифру —0,77, что вряд ли соответствует реальным значениям [3], показывающим, как и наш расчет, для потенциала нулевого заряда сурьмы величину, более близкую к 0,0 V.

К сожалению, мы не можем в данное время утверждать наличие аналогичной зависимости $\varphi_0 = f(N)$ для ряда металлов основных подгрупп, главным образом из-за отсутствия экспериментальных данных для нулевых точек этих металлов. Уже рассмотренная выше закономерность свидетельствует о том, что между атомными свойствами металлов и потенциалами нулевого заряда должна существовать определенная связь.

Некоторые исходные положения для нахождения такой связи можно наметить и в настоящее время.

Известно, что работа выхода электрона может быть приближенно рассчитана из полуэмпирического уравнения

$$e\varphi_{\varepsilon} = W_a - W_i, \tag{5}$$

где e — заряд электрона; $W_a = k\left(\frac{D}{A}n\right)^{1/3}$, $W_i = k_1\left(\frac{D}{A}n\right)^{2/3}$; n — «число свободных электронов» в атоме металла; D — плотность г/см^3; A — атомный вес.

В этом уравнении неопределенным остается «число свободных электронов». Некоторые авторы [3] предлагают считать, что n равно номеру группы, в которую входит металл; Б. М. Царев [8], напротив, предлагает для всех металлов побочных подгрупп принять $n = 2$.

Примем, что число свободных электронов, приходящихся на атом металла, равно номеру его группы в таблице Д. И. Менделеева. В этом случае для металлов побочных подгрупп величина n определяется числом электронов на внешней электронной орбите.

Таким образом, представляется интересным выяснить характер зависимости потенциалов нулевого заряда от величины $\sqrt[3]{\frac{D}{A}n}$. Напомним, что величина под корнем может быть квалифицирована как концентрация «свободных электронов» $\left(\text{поскольку } \frac{A}{D} = V \text{ есть атомный объем}\right)$ и что согласно существующим воззрениям величина $\sqrt[3]{\frac{D}{A}n}$ связана с энергией решетки кристалла. Используя имеющиеся экспериментальные данные, мы получили зависимость, изображенную на рис. 2.

Таким образом связь между величиной $\sqrt[3]{\frac{D}{A}n}$ и потенциалом нулевого заряда достаточно хорошо описывается синусоидальным уравнением:

$$\left(\frac{Dn}{A}\right)^{1/3} = a + b \sin \omega (\varphi_0 + c), \tag{6}$$

где $a \approx 0{,}565$; $b \approx 0{,}115$; $\omega \approx 6{,}0$; $c \approx 0{,}28$.

Число ветвей этой синусоиды, охватывающих все металлы побочных групп, равно трем, если не считать теллура, который переходит на четвертую ветвь. При этом металлы первой и четвертой групп ($f = 1$ и 6) располагаются на третьей ветви, а остальные — на первой и второй ($f = 2$, 3, 4, 5).

Поскольку потенциалы нулевых зарядов ряда металлов побочных групп экспериментально не найдены, мы попытались графически определить эти величины, пользуясь кривой рис. 2.

При этом, однако, возникло затруднение, связанное с тем, что каждому металлу на кривой уравнения (6) можно сопоставить ряд нулевых потенциалов, а если ограничиваться областью от —1,10 до +0,6 V по водородной шкале, то, по крайней мере, три нулевых потенциала. Чтобы выйти из этого затруднения, мы пользовались графиком рис. 1, позволяющим приближенно определить точку нулевого заряда.

Полученные результаты приводятся в табл. 2. Нетрудно видеть, что выведенное уравнение гораздо лучше согласуется с действительным положением нулевых точек, нежели уравнение Р. М. Васенина. Особенно

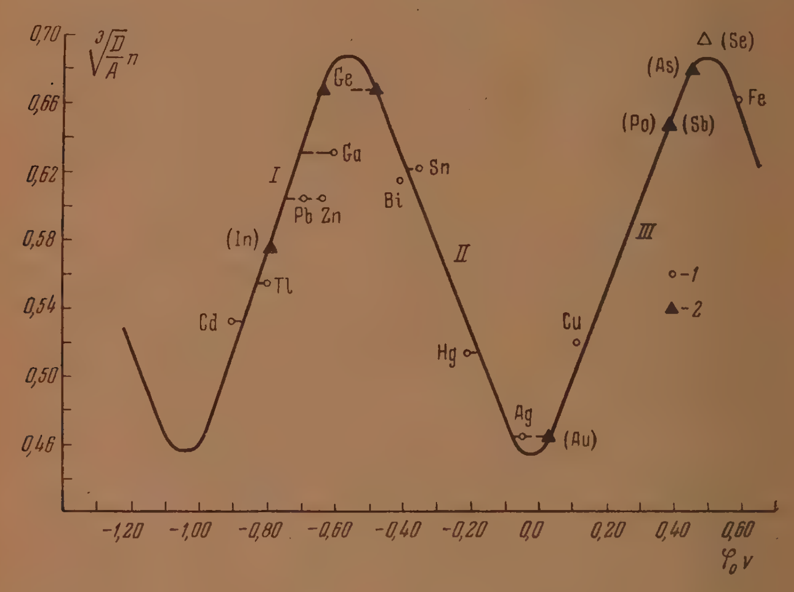


Рис. 2. Зависимость потенциалов нулевого заряда металлов от величины $\sqrt[3]{\frac{D}{A}}\,n$. *1* — опытные точки; *2* — (Me) — точки, найденные теоретически

наглядно это проявляется на примере сурьмы и теллура, которые, по данным Р. М. Васенина, выпадают из периодической зависимости (рис. 1). Следует также подчеркнуть, что результаты расчетов нулевых точек для Sb, Au, Po, Ge, In, Se по кривой рис. 2 и 1 очень хорошо совпадают между собой. Это, по нашему мнению, является существенным подтверждением применимости уравнения (6). Однако форма найденной зависимости представляется все же неожиданной, поскольку она имеет характер синусоиды с амплитудой $b \approx 0{,}115$ см$^{-1}$, частотой $\omega \approx 6$ и с начальной фазой $c \approx 0{,}28$ V.

Уравнение (6) может быть упрощено, если вести отсчет потенциалов от —0,28 V (когда $c = 0$).

Приведенные соображения позволяют сделать ряд практических выводов относительно связи объемной составляющей потенциала нулевого заряда с условиями опыта. Прежде всего становится очевидным, что величина $\bar{\varphi}$ должна зависеть от температуры, поскольку с изменением температуры меняется плотность металла. Зависимость эта не должна быть очень заметной, но, во всяком случае, можно ожидать, что с ростом температуры нулевые точки таких металлов, как Pb, Zn, Cd, Te, Cu, должна смещаться в сторону более отрицательных значений.

Таблица 2

Потенциалы нулевого заряда металлов побочных групп

Металл	n	A	D г/см³	$\frac{Dn}{A}$	$\sqrt[3]{\frac{Dn}{A}}$	φ_0 опыт	φ_0 по рис. 2	φ_0 по рис. 1	φ_0 по Р. Васенину
Медь	1	63,54	8,93	0,14	0,519	+0,12	+0,13	—	+0,25
Цинк	2	65,38	7,19	0,22	0,604	—0,63	—0,74	—	—0,58
Галлий	3	69,72	5,95	0,25	0,630	—0,6	—0,69	—	—0,65
Германий	4	72,6	5,36	0,296	0,667	—	—0,63 (—0,47)	—	—0,34
Мышьяк	5	74,9	4	0,314	0,68	—	+0,46	—	+0,02
Селен	6	78,96	4,5	0,34	0,69	—	+0,50	+0,60	—
Серебро	1	107,9	10,5	0,10	0,464	—0,05	—0,07	—	—0,18
Кадмий	2	112,4	8,64	0,15	0,531	—0,9	—0,87	—	—0,74
Индий	3	114,76	7,31	0,19	0,574	—	—0,79	—0,8	—
Олово	4	118,7	7,29	0,24	0,621	—0,35	—0,38	—	—0,37
Сурьма	5	121,7	6,68	0,27	0,646	—	+0,38	+0,24	—0,77
Теллур	6	127,6	6,25	0,29	0,662	+0,6	+0,58	—	—0,15
Золото	1	197,2	19,3	0,10	0,464	—	+0,02 (—0,08)	+0,04	—0,16
Ртуть	2	200,6	13,55	0,135	0,513	—0,21	—0,18	—	—0,35
Таллий	3	204,4	11,85	0,17	0,554	—0,8	—0,82	—	—1,09
Свинец	4	207,2	11,34	0,22	0,604	—0,69	—0,74	—	—0,68
Висмут	5	209	9,8	0,23	0,613	—0,4	—0,67	—	—
Полоний	6	210	9,4	0,27	0,646	—	+0,38	+0,28	—

Наоборот, нулевые точки олова, висмута, ртути будут с увеличением температуры изменяться в положительную сторону.

К сожалению, в литературе нет достаточно надежных экспериментальных данных по влиянию температуры на потенциалы нулевого заряда, поэтому проверить настоящий вывод пока не представляется возможным.

Использование найденной закономерности может оказать некоторую помощь при выявлении зависимости потенциалов нулевого заряда сплавов от их состава.

Чрезвычайно затруднительным является, на наш взгляд, объяснение синусоидального характера зависимости $\sqrt[3]{\frac{Dn}{A}} = f(\varphi_0)$. Благодаря такому виду кривой каждый металл с определенным значением $\sqrt[3]{\frac{Dn}{A}}$ может иметь бесконечный ряд значений φ_0, что лишено физического смысла. В то же время в действительности распределение металлов по той или иной ветви синусоиды не является сколько-нибудь закономерным и остается не выясненным, какими исходными данными следует руководствоваться, чтобы установить эту закономерность.

Нам кажется, что синусоидальная зависимость $\sqrt[3]{\frac{Dn}{A}} f = (\varphi_0)$ является следствием того факта, что на самом деле потенциал нулевого заряда зависит не только от $\sqrt[3]{\frac{Dn}{A}}$, но и от других свойств металла, которые в данном случае не были учтены.

ВЫВОДЫ

1. Высказано предположение о существовании закономерной связи между потенциалом нулевого заряда и атомным номером металла. Эта связь выявлена на примере металлов побочных подгрупп периодической системы Д. И. Менделеева. На основании экстраполяции полученной за-

висимости определены потенциалы нулевого заряда для селена (+ 0,6 V), индия (—0,8 V), сурьмы (+ 0,24 V), золота (+ 0,04 V) и полония (+0,28 V).

2. На основании анализа зависимости потенциала нулевого заряда от работы выхода электрона и связи последней со свойствами металла высказана гипотеза о существовании количественной зависимости между нулевой точкой металла и величиной $\sqrt[3]{\frac{D}{A}n}$, где D — плотность, A — атомный вес, n — число свободных электронов в атоме.

3. Сравнением экспериментальных значений для потенциалов нулевого заряда и величин $\sqrt[3]{\frac{D}{A}n}$ для металлов побочных подгрупп найдена синусоидальная зависимость между ними.

4. На основании полученной закономерности вычислены нулевые точки селена (+ 0,50 V), индия (—0,79 V), сурьмы (+ 0,38 V), золота (+0,02 V), полония (+0,38 V), германия (—0,47 V) и мышьяка (+0,46 V).

Уральский политехнический
институт им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила
15. II. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов. Изд-во МГУ, Москва, 1952.
2. А. Н. Фрумкин. Вестник Моск. университета, № 9, 37, 1952.
3. Б. Н. Кабанов, Дополнение к книге С. Глесстона, Введение в электрохимию, Госхимиздат, Москва, 1951.
4. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, 25, 1494, 1951.
5. Б. В. Эршлер, Успехи химии 21, 237, 1952.
6. Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 27, 878 1953.
7. Справочник химика, т. III, 1952.
8. Б. М. Царев. Контактная разность потенциалов, М., Госхимиздат, 1949.

УДЕЛЬНЫЕ ВЕСА И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОБЪЕМЫ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ ИЗ НИТРАТОВ КАЛИЯ—КАДМИЯ И СЕРЕБРА — КАДМИЯ

Н. П. Поповская и П. И. Проценко

Исследование двойных систем $KNO_3 / Cd(NO_3)_2$ и $Cd(NO_3)_2 / AgNO_3$ в расплавах показало, что нитраты калия и серебра вступают в химическое взаимодействие с нитратом кадмия, образуя комплексные соединения типа двойных солей: $Cd(NO_3)_2 \cdot 2KNO_3$ и $Cd(NO_3)_2 \cdot 2AgNO_3$. На диаграммах ликвидуса этих систем имеются явные максимумы, отвечающие составу соединений [1, 2].

Иные результаты получены при исследовании названных систем методом электропроводности в расплавах. Кривые изотерм удельной электропроводности, а также кривые абсолютного и относительного температурных коэффициентов этого свойства в названных системах не имеют каких-либо замечательных точек, свидетельствующих о химическом взаимодействии между компонентами выше кривой ликвидуса. В обеих системах изотермы удельной электропроводности монотонно поднимаются от менее проводящего нитрата кадмия к более проводящим нитратам калия и серебра [3].

Изотермы удельной электропроводности, а также высокая проводимость смесей компонентов дают основание считать, что выше кривой ликвидуса не только химические соединения $Cd(NO_3)_2 \cdot 2KNO_3$ и $Cd(NO_3)_2 \times 2AgNO_3$, но и составляющие их компоненты диссоциированы на «свободные» ионы.

Для освещения вопроса о молекулярном состоянии расплавленных нитратов необходимо было исследовать изотермы удельных весов и молекулярных объемов этих же систем, что и сделано в данной работе.

Измерение удельных весов расплавленных смесей нитратов производилось методом гидростатического взвешивания при помощи аналитических весов, политермически.

Методика подобных измерений в литературе известна и, в частности, хорошо описана Егером [4], Е. Н. Варасовой, Н. П. Лужной и др. [5] и В. Д. Поляковым и С. И. Беруль [6].

Так как измерение удельных весов расплавов нитратов в нашей работе производилось до 300°, мы нашли возможным вместо платинового шарика применить шарик из специальной стали (из шарикоподшипника). Для этой цели металлический шарик подвергался длительной термической обработке в расплаве нитрата калия при 400—450° до установления постоянного объема. В процессе такой обработки его поверхность оксидировалась, азотировалась и вследствие этого приобретала индифферентность по отношению к расплаву из нитратов кадмия и калия.

Однако следует заметить, что обработанный таким способом шарик оказался не пригодным для расплавов из нитратов серебра и кадмия. В этом случае имело место химическое взаимодействие между металлическим шариком (железо) и нитратом серебра. При исследовании системы $Cd(NO_3)_2 / AgNO_3$ мы употребляли стеклянный шарик, заполненный свинцом. Объем шариков v_t определялся взвешиванием в расплавленных KNO_3, $NaNO_3$, смесях $NaNO_3$ и KNO_3.

Удельные веса смесей расплавленных нитратов вычислялись по формуле $d = \frac{P_в - P_р}{v_t}$, здесь $P_в$ — вес шарика в воздухе, $P_р$ — вес его в расплаве, v_t — объем шарика при температуре опыта. При вычислении удельных весов поправка на поверхностное натяжение не делалась.

Молекулярные объемы смесей расплавленных нитратов определялись по известной формуле: $v_t = \frac{NM_1 + (1 - N) M_2}{d}$, где v_t — молекулярный объем смеси солей при данной температуре, N — мольные доли, M_1 и M_2 — молекулярные веса компонентов, d — удельный вес расплава.

Соли брались квалификации химически чистые и употреблялись после двухкратной перекристаллизации и тщательного высушивания при температуре 150—180°

ДВОЙНАЯ СИСТЕМА НИТРАТА КАДМИЯ — НИТРАТ КАЛИЯ

На диаграмме ликвидуса этой системы имеется максимум, отвечающий химическому соединению $Cd(NO_3)_2 \cdot 2KNO_3$ [1].

Изотермы удельных весов получены для 180, 200, 220, 240, 260 280 и 300° (табл. 1, рис. 1).

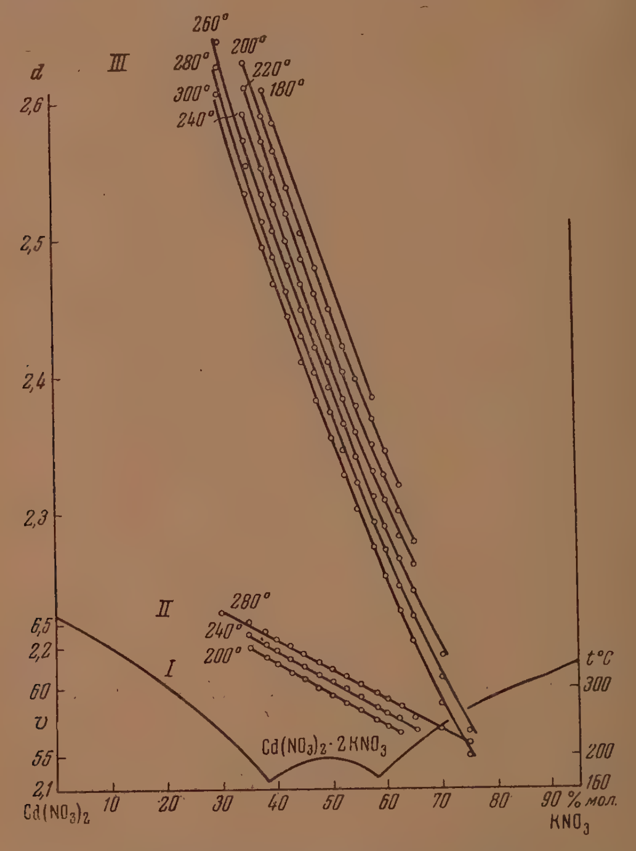


Рис. 1. Двойная система нитрат кадмия — нитрат калия. *I* — кривая ликвидуса; *II*—изотермы молекулярных объемов; *III* — изотермы удельных весов

Изотермы молекулярных объемов рассчитаны для 200, 240 и 280° (табл. 2, рис. 1).

Из рис. 1 видно, что изотермы удельных весов снижаются от ординаты нитрата кадмия, как компонента с большим удельным весом, к ординате нитрата калия,— к компоненту с меньшим удельным весом. Они почти прямолинейны и имеют небольшое отклонение от аддитивности в сторону меньших значений удельных весов.

Таблица 1

Удельные веса нитрат кадмия — нитрат калия

KNO_3 мол. %	Удельные веса d_t						
	180°	200°	220°	240°	260°	280°	300°
30,0	—	—	—	—	2,646	2,627	2,608
35,0	—	2,630	2,612	2,593	2,573	2,554	2,534
38,0	2,610	2 590	2,571	2,552	2,533	2,514	2,495
40,0	2,585	2,565	2,546	2,526	2,507	2,488	2,468
42,5	—	2,539	2,519	2,500	2,481	2,462	2,443
45,0	—	2,504	2,485	2,467	2,448	2,429	2,410
47,5	—	2,479	2,460	2,440	2,421	2,402	2,383
50,0	—	2,448	2,429	2,410	2,392	2,373	2,355
52,5	—	2,422	2,403	2,384	2,365	2,346	2,327
55,0	—	2,398	2,378	2,359	2,340	2,322	2,303
58,0	2,384	2,368	2,350	2,331	2,312	2,294	2,276
60,0	—	2,346	2,328	2,309	2,291	2,273	2,254
62,5	—	2,319	2,301	2,283	2,266	2,247	2,229
65,0	—	—	2,279	2,262	2,243	2,224	2,207
70,0	—	—	—	—	2,196	2,180	2,160
75,0	—	—	—	—	—	2,140	2,115

Таблица 2

Молекулярные объемы системы нитрат кадмия — нитрат калия

KNO_3 мол. %	Молекулярные объемы v			KNO_3 мол. %	Молекулярные объемы v		
	200°	240°	280°		200°	240°	280°
30,0	—	—	65,80	52,5	59,19	60,23	61,11
35,0	63,21	64,21	65,12	55,0	58,54	59,57	60,52
38,0	62,50	63,52	64,48	58,0	57,89	58,77	59,77
40,0	62,04	63,00	63,81	60,0	57,52	58,42	59,43
42,5	61,32	62,30	63,32	62,5	57,08	58,06	58,91
45,0	60,86	61,76	62,74	65,0	—	57,06	58,01
47,5	60,20	61,16	62,13	70,0	—	—	57,32
50,0	59,73	60,70	61,62	75,0	—	—	56,20

Изотермы молекулярных объемов рассматривающейся системы имеют строго линейный характер и тоже снижаются от ординаты нитрата кадмия к ординате нитрата калия (рис. 1, табл. 2). Уменьшение величин молекулярных объемов от ординаты нитрата кадмия, как компонента с большим молекулярным объемом, к ординате нитрата калия, обладающего меньшим молекулярным объемом, вполне закономерно и указывает на отсутствие химического взаимодействия между ними при температурах несколько выше кривой ликвидуса.

ДВОЙНАЯ СИСТЕМА НИТРАТ КАДМИЯ — НИТРАТ СЕРЕБРА

Диаграмма ликвидуса этой системы имеет максимум, которому отвечает химическое соединение $Cd(NO_3)_2 \cdot 2AgNO_3$ [2].

Изотермы удельных весов построены для 160, 170, 190, 210, 230, 250, 270, 290°. В отличие от изотерм удельных весов системы $Cd(NO_3)_2$ — KNO_3 они прямолинейны и восходят от ординаты нитрата кадмия, как компонента с меньшим удельным весом, к ординате нитрата серебра, обладающего большим удельным весом (табл. 3, рис. 2). Изотермы молекулярных объемов, вычисленные для 170 и 270°, наоборот,

снижаются от ординаты нитрата кадмия, имеющего больший молекулярный объем, к ординате нитрата серебра с меньшим молекулярным объемом и несколько отклоняются от аддитивности в сторону уменьшения этих величин (табл. 4, рис. 2).

Таблица 3

Удельные веса системы нитрат кадмия — нитрат серебра

$AgNO_3$ мол. %	Удельные веса d_t							
	160°	170°	190°	210°	230°	250°	270°	290°
35,0	—	—	—	—	—	3,430	3,410	—
40,0	—	—	—	3,509	3,487	3,466	3,444	3,427
42.5	—	3.566	3,545	3.523	3,502	3,480	3,459	3,437
45,0	3.596	3.585	3,564	3,541	3,520	3,498	3,477	3,456
47,5	3,616	3,605	3,583	3,561	3,538	3,516	3,495	3,473
50,0	3.633	3,622	3,600	3,578	3,550	3,533	3,510	3,488
52,5	3,651	3,640	3,618	3,596	3,574	3,552	3,530	3,508
55,0	3,669	3,658	3,635	3,613	3,590	3,568	3,546	3,524
57,5	3,686	3,674	3,651	3,629	3,607	3,584	3,562	3,540
60.0	—	3,693	3.668	3,647	3,624	3,601	3,579	3,556
62,5	—	—	3.694	3.672	3.649	3.625	3,602	3.580
65,0	—	—	3,712	3,688	3,666	3,643	3,620	3,597
75,0	—	—	3,785	3,762	3,739	3,716	3,693	3,669
80,0	—	—	—	3,794	3,771	3,748	3,724	3,702
100,0	—	—	—	—	3,928	3,905	3,882	3.858

Таблица 4

Молекулярные объемы системы нитрат кадмия — нитрат серебра

$AgNO_3$ мол. %	Молекулярные объемы, v			$AgNO_3$ мол. %	Молекулярные объемы, v		
	160°	170°	270°		160°	170°	270°
35,0	—	—	59,21	57,5	50,66	51,12	52,73
40,0	—	—	57,61	60,0	—	50,52	52,11
42,5	—	55,15	56,87	56,5	—	—	51,43
54,0	54,26	54,42	56,11	65,0	—	—	50,82
47,5	53,53	53,69	55,39	75,0	—	—	48,58
50.0	52,87	53.03	54,70	80,0	—	—	47,60
52,5	52.21	52,38	54,00	100,0	—	—	43,80
55,0	51,14	51,72	53,38				

Молярные объемы компонентов являются весьма выразительным свойством, поэтому они могут служить критерием при трактовке вопроса о молекулярном состоянии расплавленных солей. Вид изотерм молярных объемов в первую очередь определяется диаграммой состояния вообще и диаграммой ликвидуса, в частности. Если на диаграмме ликвидуса явно отражено химическое взаимодействие между компонентами, оно должно проявиться в той или иной форме и на изотермах молярных объемов.

В рассмотренных двойных системах на диаграммах ликвидуса имеется явное отражение химизма, тогда как на кривых удельной электропроводности, удельных весов и молекулярных объемов это взаимодействие не отражается.

Такое кажущееся несоответствие легко устраняется, если допустить, что образующиеся химические соединения, фиксирующиеся в момент появления первых кристаллов этих соединений, при плавлении, т. е. в данном случае при исчезновении последних кристаллов, диссоциируют на молекулы исходных компонентов, а затем и на «свободные» ионы.

Процессу диссоциации предшествует разрушение кристаллической решетки и связанная с этим потеря дальнего порядка, а затем, при дальнейшем повышении температуры, теряется и «локальный» или ближний порядок, и ионы получают «свободу» перемещения и движения, возрастающую с повышением температуры. С этой точки зрения, в гомогенной среде выше кривой ликвидуса вряд ли возможно существование не только комплексов типа двойных солей $Cd(NO_3)_2 \cdot 2KNO_3$ и $Cd(NO_3)_2 \times \times 2AgNO_3$, образованных за счет ван-дер-ваальсовых сил, но и гетерополярных молекул, составляющих эти комплексы.

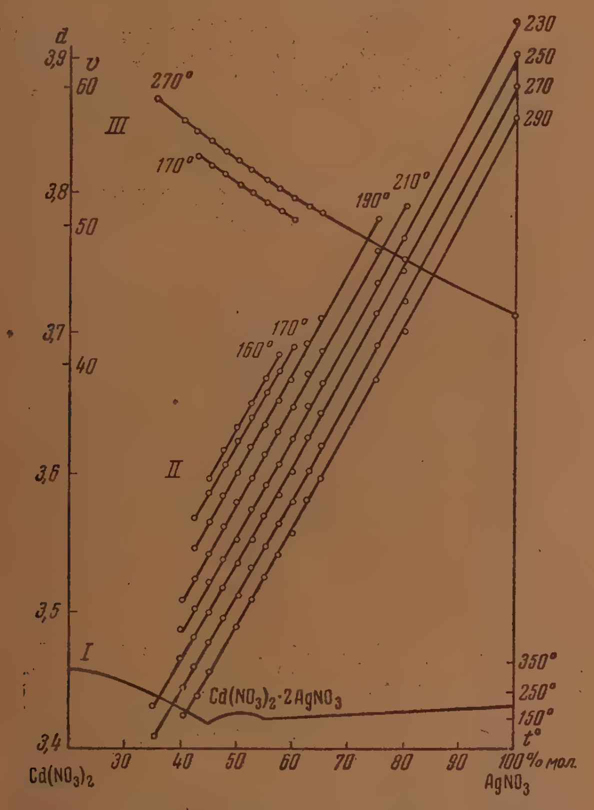


Рис. 2. Двойная система нитрат кадмия — нитрат серебра. *I* — кривая ликвидуса; *II* — изотермы удельных весов; *III* — изотермы молекулярных объемов

Высказанное положение находится в полном согласии с теорией физико-химического анализа и подтверждается экспериментальными данными. В этом отношении наибольшее значение имеют следующие факты, установленные в наших исследованиях. Несингулярные максимумы на диаграммах ликвидуса рассмотренных двойных систем, высокая проводимость расплавов как чистых нитратных компонентов, так и их смесей; отсутствие на изотермах удельной электропроводности и на кривых абсолютного и относительного температурных коэффициентов каких-либо замечательных точек; отсутствие на изотермах удельных весов и молекулярных объемов каких-либо замечательных точек, и, наконец, — незначительность отклонения изотерм всех перечисленных свойств смесей компонентов от аддитивности. Указанные факты позволяют утверждать, что нитраты металлов первой и второй групп, в расплавах диссоциируют

на ионы. С этой точки зрения, следует признать весьма неправдоподобным химическое взаимодействие между компонентами при температурах выше кривой ликвидуса, ведущее к образованию в расплаве устойчивых комплексов.

Этим, собственно, и объясняется почему ни в одной двойной системе с реально существующими химическими соединениями:

$Cd(NO_3)_2 \cdot 2KNO_3$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 2RbNO_3$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 2CsNO_3$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 2AgNO_3$, $Cd(NO_3)_2 \times$ $\times 2TlNO_3$, $Ca(NO_3)_2 \cdot RbNO_3$, $Ca(NO_3)_2 \cdot CsNO_3$. $LiNO_3 — RbNO_3$, $LiNO_3 — CsNO_3$ и др.

на изотермах удельной электропроводности и на кривых абсолютного и относительного температурных коэффициентов нам, с участием З. И. Беловой и Л. В. Новиковой, не удалось установить никаких замечательных точек. Тем более нельзя ожидать отражения на кривых удельной электропроводности инконгруентно плавящихся соединений. По данным некоторых авторов такие соединения, т. е. соединения разлагающиеся при плавлении, находят отражение на кривых изотерм удельной электропроводности, в частности, в системе $Ca(NO_3)_2 — KNO_3$ [9]. Повторное исследование этой системы одним из нас с З. И. Беловой не подтвердило выводов авторов.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы методом гидростатического взвешивания двойные системы $Cd(NO_3)_2 — KNO_3$ и $Cd(NO_3)_2 — AgNO_3$ в расплавах и получены изотермы удельных весов и молекулярных объемов этих систем.

2. Изотермы удельных весов и молекулярных объемов имеют прямолинейный характер, свидетельствующий об отсутствии химизма между компонентами в расплавах при температурах выше кривой ликвидуса.

3. Полученные изотермы молекулярных объемов и удельных весов, подтверждают положение о том, что нитратные комплексы типа двойных солей и составляющие их компоненты в расплавах диссоциируют на ионы.

Государственный университет
им. В. М. Молотова
Ростов н/Д

Поступила
13. IV. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Проценко и Н. П. Поповская, Журн. общ. химии, **23**, 1946, 1953.
2. П. И. Проценко, Журн. общ. химии, **23**, 1615, 1953.
3. П. И. Проценко и Н. П. Поповская, Журн. физ. химии, **28**, 299, 1954.
4. Jaeger, Zs. anorg. u. allg. Chem., 101, 1—1917.
5. Е. Н. Варасова, Н. П. Лужная и др., Изв. СФХА, АН СССР, **11**, 213, 1937.
6. В. Д. Поляков и С. И. Беруль, Изв. СФХА АН СССР, **23**, 170, 1953.
7. П. Ф. Антипин и др., Электрохимия расплавленных солей, ОНТИ, М.—Л., 1937.
8. А. П. Ростковский, ЖРФ-ХО, **61**, 2056, 1930.
9. Е. Р. Нацвалишвили и А. Г. Бергман, Изв. АН СССР, ОХН, 1, 27. 1943.

АДСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ В НЕПРЕРЫВНО ДЕЙСТВУЮЩИХ СИСТЕМАХ

С. С. Багдасарян

Непрерывные процессы, применяемые в различных отраслях промышленности, осуществляются в системах, обычно работающих: а) при полном вытеснении реагирующих веществ; б) при полном смешении реагирующих веществ как в восходящем, так и в «кипящем слое». В связи с практическим применением этих видов непрерывных процессов теоретическое и экспериментальное их исследование имеет большое значение.

По теории непрерывных процессов применительно к кинетике гомогенных химических реакций в аппаратах с полным перемешиванием имеется несколько работ [1—5].

Подробная разработка теории непрерывных процессов, протекающих без изменения объема, принадлежит Н. И. Кириллову [4]. Названный автор, исследуя процесс непрерывной обработки фотографических светочувствительных слоев, рассматривает случай, когда скорость поступления потока в реактор и скорость отвода из него одинаковы.

Случай, когда скорости питания реактора и отвода из него продуктов не равны, и, кроме того, скорость отвода является функцией степени химического превращения в реакторе, наиболее полно исследован М. Ф. Нагиевым [5].

Математическая задача в цитированных работах сводится к составлению дифференциального уравнения, описывающего изменения во времени концентраций реагирующих веществ в гомогенной среде.

Разработка теории непрерывных процессов с учетом адсорбции, проводимых в аппаратах полного смешения, в литературе освещена недостаточно.

В настоящей работе рассматривается равновесная и неравновесная адсорбция в непрерывно действующих системах.

ВЫВОД ИСХОДНОГО ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ

Полное смешение в восходящем потоке означает, что в любом элементарном объеме аппарата, в любой момент времени объемная концентрация твердых частиц (количество твердых частиц одинакового размера, отнесенное к единице объема газа в потоке) одинакова. Кроме того, одинаково количество адсорбента (твердых частиц одинакового размера), вводимого в аппарат и отводимого из него в единицу времени.

При подсчете количества адсорбированного вещества за время работы установки принимаем равновесный харкатер адсорбции.

Пусть поток физической смеси газов (состоящей из n компонентов) поступает в аппарат со скоростью

$$u_0 = \rho \sum_1^n b_i \tag{1}$$

и выходит из него со скоростью

$$u = u_0 - \Delta u, \tag{2}$$

где b_i (г-моль / сек.) — скорость подачи i-го компонента смеси газов; ρ (см^3 / г-моль)— переводный множитель, показывающий объем 1 г-моля газа при давлении и температуре опыта; Δu (см^3 / сек.)—разность ско-

ростей потока газа при входе в аппарат и выходе из него, причем это изменение вызвано адсорбцией смеси газов твердыми частицами, находящимися в потоке газов. Очевидно, что

$$\Delta u = \rho \sum_{1}^{n} \gamma_i \Delta w, \tag{3}$$

где γ_i (г-моль / г) — количество адсорбированного i-го компонента смеси газов на единицу массы адсорбента; Δw (г / сек.) — разность скоростей твердых частиц адсорбента при входе в аппарат и выходе из него. Пусть $M = \sum_{1}^{n} M_i$ (г-моль) — исходное количество смеси адсорбируемых газов в аппарате при постоянном давлении и температуре.

Составим баланс изменения в единицу времени количества одного из компонентов исходной смеси газов в аппарате по схеме: изменение количества исходного вещества в аппарате равно количеству вещества, вводимого в аппарат, минус количество вещества, выносимого из аппарата потоком, минус количество адсорбированного вещества.

Это равенство математически можно написать в виде

$$\frac{dM_i}{d\tau} = b_i - \frac{M_i}{v} u - \gamma_i \Delta w. \tag{4}$$

В том случае, когда реагирующий однокомпонентный газ сильно адсорбируется [6] и насыщает поверхность адсорбента в потоке газа, величина γ_i является постоянной, и решение дифференциального уравнения (4) примет вид

$$M = \frac{(b - \gamma \Delta w)\, v}{u_0 - \rho\gamma\Delta w} + \left(M_0 - \frac{bv}{u_0}\right) e^{-\frac{u_0 - \rho\gamma\Delta w}{v}\tau}. \tag{5}$$

Полученное соотношение (5) выражает изменение количества адсорбируемого вещества за время τ в аппарате цилиндрического сечения.

Объем адсорбированного газа за время τ, как это следует из выражения (2), будет

$$q = \int_0^{\tau} \Delta u d\tau = \int_0^{\tau} \rho\gamma\Delta w d\tau = \rho\gamma\,(\Delta w \tau) = \lambda m, \tag{6}$$

где $\rho\gamma = \lambda$; $\Delta w \tau = m$ — количество адсорбента, находящегося в контакте с газом за время τ.

НЕРАВНОВЕСНАЯ АДСОРБЦИЯ

Известно, что для процесса адсорбции необходима встреча молекул адсорбента и адсорбтива. Однако можно полагать, что адсорбент поглощает не каждую молекулу адсорбтива, приведенную в соприкосновение с адсорбентом, а только молекулы, активирующиеся при адсорбции [7].

Из общего числа молекул газа, находящегося в данный момент в адсорбере, некоторые адсорбируются при ударе об активную поверхность (активный центр) адсорбента, удар других носит упругий характер, и они отскакивают от поверхности (но движутся в потоке газа и твердых частиц), часть их ударяет о неактивную поверхность твердых частиц; следовательно, не адсорбируется, и, наконец, такие молекулы, которые, вследствие турбулентного движения твердых частиц, переносимых потоком газа, не соприкасаются с поверхностью адсорбента.

Таким образом в аппаратах, действующих по принципу восходящего потока, возможна неравновесная адсорбция. В этом случае дифференциальное уравнение, выражающее закон изменения количества исходного вещества в рассматриваемом аппарате, по аналогии со схемой (3) можно написать в виде:

$$\frac{dM}{d\tau} = b - \frac{M}{v} u - \Theta S, \qquad (7)$$

где Θ (г-моль / см^2 сек.) — скорость физической адсорбции; S — поверхность адсорбента, находящегося в контакте с M г-молями адсорбируемого вещества в данный момент времени.

Объем адсорбированного газа определяется формулой

$$q = \rho v_e S \left(1 - e^{-\frac{u}{v}\tau}\right). \qquad (8)$$

Отсюда

$$\ln \frac{\rho v_e S}{\rho v_e S - q} = \frac{u}{v}\tau. \qquad (9)$$

Здесь v_e — объем адсорбированного газа при равновесии.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ СОЕДИНЕНИЕ АДСОРБЕРОВ

Рассмотрим последовательное соединение N адсорберов одинаковых объемов. Будем полагать, что твердые частицы адсорбента переносятся потоком газа, причем последний адсорбер соединен с циклоном, служащим для очистки газа от твердых частиц.

Допустим, что избранным адсорбентом адсорбируется i-й компонент смеси газов так, что адсорбцией остальных компонентов можно пренебречь. В результате протекающего процесса концентрация i-го компонента убывает от адсорбера к адсорберу.

Учитывая, что скорость i-го компонента смеси газов при входе в каждый следующий адсорбер убывает на величину адсорбции этого компонента в предыдущем адсорбере, дифференциальное уравнение (4) примет вид

$$\frac{dM_{i,N}}{d\tau} = b_{i,0} - \frac{M_{i,N}}{v} u_N - \gamma_i \sum_1^N \Delta w_j, \qquad (10)$$

где

$$u_N = u_0 - \rho\gamma_i \sum_1^N \Delta w_j. \qquad (11)$$

Очевидно, общее количество смеси газов в N-м адсорбере будет

$$M_N = \sum_1^n M_{i,N},$$

а концентрация i-го компонента смеси газов в том же адсорбере

$$c_{i,N} = \frac{M_{i,N}}{\sum_1^n M_{i,N}} \qquad (12)$$

Пусть рассматриваемая смесь газов подчиняется законам идеальных газов. В этом случае

$$M_N = \frac{p_N v}{RT_N}, \qquad (13)$$

$$\frac{dc_{i,N}}{d\tau} = \frac{RT_N}{p_N v} \frac{dM_{i,N}}{d\tau}, \qquad (14)$$

где $p_N = \sum_1^n p_i$ — сумма парциальных давлений всех компонентов.

Подставляя значение $dM_{i,N}/d\tau$ из выражения (14) в дифференциальное уравнение (10), получим

$$\frac{dc_{i,N}}{d\tau} + \alpha_N c_{i,N} = \beta_N, \tag{15}$$

где

$$\alpha_N = \frac{u_N}{v} = \frac{1}{v}\left(u_0 - \rho\gamma_i \sum_{1}^{N} \Delta w_j\right), \tag{16}$$

$$\beta_N = \frac{RT_N}{P_N v}\left(b_{i,0} - \gamma_i \sum_{1}^{N} \Delta w_j\right). \tag{17}$$

Полное извлечение i-го компонента смеси газов избранным адсорбентом при установившемся состоянии означает, что $dc_{i,N}/d\tau = 0$, а $c_{i,N}$ должна равняться нулю в последнем N-м адсорбере. В этом случае из уравнения (15) на основании выражения (17) получим

$$b_{i,0} = \gamma_i \sum_{1}^{N} \Delta w_j. \tag{18}$$

Полагая, что Δw_j во всех адсорберах одинаково и равно Δw_0, из равенства (18) находим

$$N = \frac{b_{i,0}}{\gamma_i \Delta w_0}. \tag{19}$$

При таком подборе числа последовательно соединенных адсорберов можно обеспечить полное извлечение i-го компонента смеси газов избранным адсорбентом в потоке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предлагаемый нами экспериментальный метод исследования адсорбции газов твердыми частицами адсорбента в потоке [8] позволяет проверить справедливость формул (6) и (9).

Экспериментальная установка изображена на рис. 1.

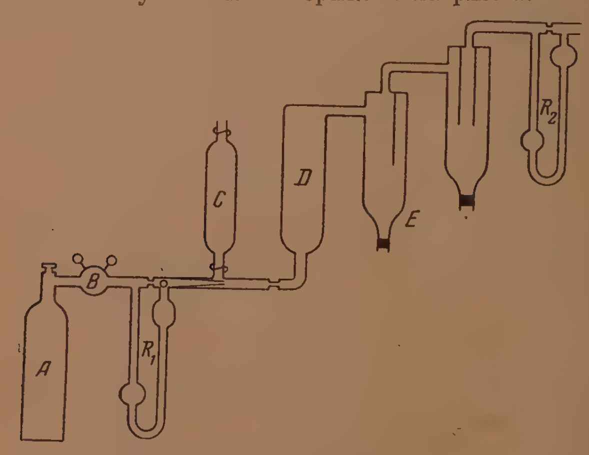


Рис. 1. Схема экспериментальной работы по адсорбции газов твердыми частицами в потоке

В газовом баллоне A находится исследуемый газ (или смесь газов) под необходимым давлением, обеспечивающим течение газа. Скорость подачи газа регулируется редуктором B. Газ через реометр R_1, со скоростью u_0 поступает в инжектор, пере-

менное сечение которого создает разряжение, в результате чего давление в сосуде C (в котором находится определенное количество твердых частиц адсорбента) уменьшается. Поток газа при выходе из инжектора увлекает за собой твердые частицы известных размеров, и полученный при этом непрерывный поток газа и адсорбента при полном их смешении поступает в адсорбционную трубку D.

Взвешенные на различных высотах твердые частицы в трубке D омываются со всех сторон вихревым потоком адсорбируемого газа, что улучшает контакт адсорбента с адсорбтивом. Твердые частицы адсорбента оседают в сосудах-ловушках E.

Методом вытеснения воды [9] мы производили одновременную градуировку реометров R_1 и R_2 для нескольких парных капилляров.

При отсутствии контакта адсорбента с адсорбтивом установили постоянный уровень жидкости в реометрах R_1 и R_2; в этом случае скорость потока газа при входе в систему (u_0) равнялась скорости потока при выходе из нее (u), т. е. при стационарном и установившемся течении газа $u_0 = u$ (для этой цели мы подобрали соответствующие капилляры для реометров R_1 и R_2).

С момента подачи твердых частиц из сосуда C потоком адсорбируемого газа в адсорбер D происходит процесс адсорбции, в результате чего скорость потока газа при выходе из системы (u) становится меньше скорости потока при входе (u_0). Разность $u_0 - u = \Delta u$ показывает объем адсорбированного газа в единицу времени.

Таким образом экспериментальная задача по изучению адсорбции в потоке сводится к измерению разности скоростей потока газа при входе в систему (u_0 — по показаниям реометра R_1) и выходе из нее (u — по показаниям реометра R_2).

Основной экспериментальной трудностью при измерениях было урегулирование постоянства начальной скорости.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

1. На рис. 2 приведены экспериментальные данные по адсорбции углекислого газа углем КАД, подтверждающие справедливость формулы (7).

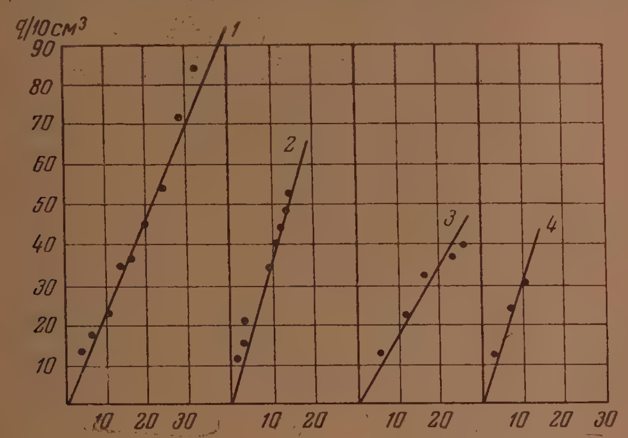


Рис. 2. Адсорбция углекислого газа углем КАД. Наклон кривых *1, 2, 3, 4* зависит от скорости подачи угля

Среднее значение $\lambda = q/m$ (объем адсорбированного CO_2 на единицу массы КАД) с ростом начальной скорости потока газа убывает (при $u_0 = 95$; 115 и 210 см³/сек. λ соответственно имеет значение; 39; 20—30 и 18 см³/г), причем минимальная скорость потока CO_2 $u_0 = 39$ см³/сек. обеспечивает образование «кипящего слоя» в восходящем потоке и может являться оптимальным условием извлечения CO_2 углем КАД.

2. Объем адсорбированного этилена и этана углем КАД за время τ определяется формулой (9).

Справедливость этой формулы видна из приведенных кривых на рис. 3. Наклон кривых (*1, 2, 3, 4*) рис. 3 зависит от отношения u/v.

При измерении адсорбции этилена и этана углем КАД мы производили анализ этих газов до и после адсорбции на аппарате Орса.

При средней скорости подачи угля КАД в адсорбер, равной 0,098 г / сек., поглощение этилена составляет 4,5%, а этана 3,7%. Состояние «кипящего слоя» твердых частиц в аппарате цилиндрического сечения объемом 300 см³ получается при начальной скорости потока газа, равной 83 см³ / сек.

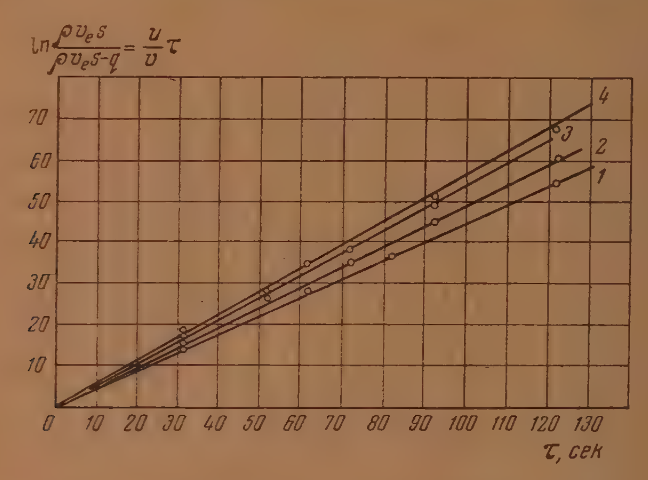


Рис. 3. Адсорбция этилена углем КАД. Наклон кривых *1, 2, 3, 4* зависит от начальной скорости потока газа

ВЫВОДЫ

1. Дано решение дифференциального уравнения, выражающего изменения количества i-го компонента физической смеси газов в аппаратах полного смешения адсорбента и адсорбтива.

2. Дано необходимое условие полного извлечения одного из компонентов смеси газов избранным адсорбентом в последовательно соединенных адсорберах.

3. Измерена адсорбция в потоке твердыми частицами угля КАД углекислого газа, этилена и этана.

4. Экспериментально установлена справедливость полученных теоретических формул по подсчету объема адсорбированного газа в потоке.

Азербайджанский педагогический институт
им. В. И. Ленина
Баку

Поступила
14. IV. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Плановский, Журн. прикл. химии, 5, 5, 1944.
2. А. Н. Плановский, Журн. прикл. химии, 6, 14, 1944.
3. С. Н. Обрядчиков. Избирательный катализ в выработке нефти, Гостопиздат, 1946.
4. Н. И. Кириллов. Теория непрерывных процессов обработки светочувствительных материалов, Госкиноиздат, 1948.
5. М. Ф. Нагиев, Основы химической кинетики промышленных систем, Изд-во АН Азерб. ССР, 1950.
6. А. И. Бродский, Физическая химия, т. 2, ГХИ, 1948, стр. 931.
7. Е. В. Алексеевский. Общий курс химической защиты, ч. 1, ОНТИ, 1935. стр. 51.
8. С. С. Багдасарян, ДАН Азерб.ССР, 9, 1, 1953.
9. В. А. Соколов, Анализ газов, Гостоптехиздат, М. — Л., 1950, стр. 29.

К ВОПРОСУ ОБ ИЗМЕНЕНИИ КИСЛОТНОСТИ КАТОДНОГО ПРОСТРАНСТВА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ

С. И. Березина, А. Ш. Валеев, Г. С. Воздвиженский, Т. Н. Гречухина и Г. П. Дезидерьев

В работах нашей лаборатории [1] была показана возможность применения металл-водородных электродов для измерения величины pH катодного пространства в довольно широком диапазоне условий ведения электролиза.

Предлагаемый метод, несомненно, пригоден для получения приближенных значений pH. Однако можно предполагать, что наблюдаемый в момент разрыва поляризующей цепи потенциал может отличаться от потенциала равновесного водородного электрода из-за повышенного содержания водорода в металле. Выравнивание концентрации растворенного водорода требует известного времени, и, с этой точки зрения, следовало бы обсудить вопрос о точности получаемых нашим методом значений pH. Для этой цели была проведена экспериментальная работа, результаты которой и публикуются в настоящем сообщении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В целях уточнения предлагаемой нами методики прежде всего было изучено влияние таких двух факторов, как перемешивание раствора и температура. Как уже отмечено в предшествующих работах нашей лаборатории, изменения pH катодного пространства весьма незначительны в растворах с относительно большой концентрацией кислоты (например, 0,1 *N* и выше). В этих условиях величина pH, измеренная предложенным нами методом, почти совпадает с величиной, найденной другими, не вызывающими сомнения, методами. Это и понятно, так как изменения pH в концентрированном растворе кислоты, вносимые током небольшой плотности, практически отсутствуют. Но это обстоятельство указывает также, что в данных условиях металл-водородный электрод, несмотря на возможную пересыщенность водородом, ведет себя как равновесный. Следовательно, вмешательство таких факторов, как перемешивание и температура, ничего не меняет в условиях насыщения водородом электрода, так как плотность тока остается постоянной. Перемешивание и повышение температуры должны препятствовать изменению pH катодного пространства, измеряемому предлагаемым нами методом. Совпадения величин pH, определенных в условиях равновесия (хингидронный электрод) и в условиях электролиза по предложенному нами методу, должно иметь место при более высоких плотностях тока, хотя они, казалось бы, и должны способствовать большему переводороживанию электрода.

Опыты проводились в стеклянном сосуде емкостью около 100 мл. Катодом служила платинированная, а анодом — гладкая платиновая пластинка. Сначала измерялся pH с хингидронным электродом, а затем пропускался ток разной плотности, и измерялся потенциал в момент выключения поляризующего тока. Выключение поляризующего тока и включение измерительной установки производились принятым нами методом. О времени перерыва можно судить по данным, приведенным ниже. Для получения устойчивого результата ток пропускался при малых плотностях 15 мин., при более высоких 5 мин. Вычисление pH производилось из расчета, что платиновый катод в этих условиях ведет себя как водородный электрод.

Влияние перемешивания

Электролизу подвергался 0,01 N раствор серной кислоты (рН с хингидронным электродом 2,15) при температуре 20° без перемешивания и с перемешиванием мешалкой при скорости вращения 300 об / мин. Результаты представлены кривыми на рис. 1.

Сравнение кривых показывает, что высказанное выше предположение оправдывается. Кривая изменения рН при перемешивании расположена ниже и правее кривой изменения рН без перемешивания. Участок кривой относительного совпадения значений рН, определенных в условиях равновесия и в условиях электролиза, при перемешивании в два с лишним раза больше, чем без перемешивания.

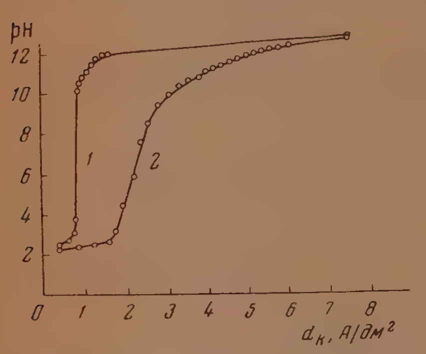


Рис. 1. Изменение рН катодного пространства в 0,01 N растворе H_2SO_4: *1* — без перемешивания, *2* — с перемешиванием

Рис. 2. Изменение рН катодного пространства в 0,005 N растворе H_2SO_4: *1* — при 20°; *2* — при 40°; *3* — при 60°

Влияние температуры

Электролизу подвергался 0,005 N раствор серной кислоты при температуре 20, 40 и 60° без перемешивания. Результаты представлены кривыми на рис. 2.

Как показывают приведенные данные, с повышением температуры начало резкого изменения рН закономерно смещается в область более высоких плотностей тока; при этом подъем становится менее крутым, а максимальное значение рН несколько понижается. Следовательно, и в данном случае высказанные выше предположения оправдываются, а вместе с тем уточняется и предполагаемая нами методика определения рН в катодном пространстве при электролизе.

Влияние времени размыкания поляризующей цепи

Для того чтобы судить об изменении электродного потенциала во времени после разрыва поляризующей цепи, было сконструировано приспособление, позволяющее измерять потенциал через различные, строго фиксированные промежутки времени. Принципиальная схема приспособления представлена на рис. 3. Измерение электродного потенциала в момент разрыва поляризующей цепи производится при помощи потенциометра *П* следующим образом: в начальный момент поляризующая цепь замкнута через контакт *1*. Нажатием кнопки *К* контактная гребенка опускается (до упора) и толкатель *Т*, установленный на рабочем колесике *О*, задевает за рычаг *Р*; размыкается контакт *1*, после чего замыкается контакт *2* компенсационной схемы; затем компенсационная схема размыкается контактом *3*. Наконец, замыкается контакт *4*, вновь включающий ток

поляризации; толкатель в это время прошел по направлению стрелки, а контакт *4* остается замкнутым благодаря действию стопорного приспособления, не показанного на рисунке. Пружина (не показана на рисунке) возвращает гребенку в исходное положение. Колесику *О* сообщается одна из десяти установленных скоростей.

В цепь поляризации включалось это приспособление и ключ, позволяющий переводить схему на автоматическое размыкание рабочего тока, включение измерительной установки, выключение ее и включение рабочего тока. Длительность всех промежутков времени между включениями

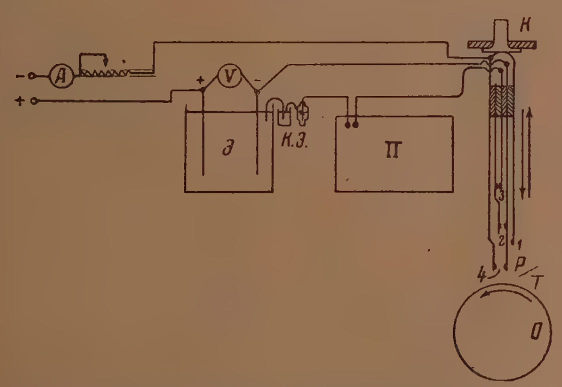


Рис. 3. Схема измерения электродного потенциала в момент разрыва поляризующей цепи

и выключениями при всех скоростях работы автомата была зарегистрирована при помощи шлейфового осциллографа. Осциллографическим путем показано, что автомат дает полностью воспроизводимые результаты. В качестве стандартного использовался каломельный электрод (к. э).

На этой установке были произведены измерения потенциалов работающего электрода (после выключения тока) на платиновых катодах в растворах серной кислоты и едкого натра и на никелевом никелирующемся катоде в растворе сернокислого никеля с добавками хлористого калия и борной кислоты.

Изменения потенциала платинового катода (черненая платина) в 0,01 *N* растворе серной кислоты после разрыва тока в поляризующей цепи представлены в табл. 1.

Таблица 1

Плотность тока поляризации, А/дм²	Время разрыва цепи до замыкания измерительной схемы, секунды									
	0,004	0,007	0,010	0,014	0,022	0,039	0,063	0,092	0,145	0,265
0,05	0,144	0,143	0,143	0,142	0,141	0,141	0,140	0,139	0,138	0,138
0,25	0,162	0,163	0,162	0,160	0,160	0,158	0,158	0,156	0,155	0,153
0,50	0,195	0,195	0,194	0,194	0,190	0,187	0,181	0,176	0,173	0,172
0,75	0,518	0,516	0,511	0,506	0,498	0,486	0,475	0,463	0,435	0,398
1,00	0,589	—	0,589	0,580	0,576	0,573	0,558	0,543	0,523	0,497
1,50	0,605	0,600	0,584	0,572	0,548	0,533	0,501	0,472	0,452	0,432
2,00	0,680	0,675	0,669	0,659	0,652	0,647	0,624	0,618	0,580	0,549

Приведенные данные свидетельствуют о закономерном понижении катодного потенциала после выключения поляризующего тока. Это понижение тем больше, чем выше плотность тока, создающего изменение

концентрации раствора у электродов. Аналогичная картина наблюдается при электролизе растворов серной кислоты других концентраций (0,001, 0,002, 0,005 N) и растворов едкого натра.

При электролизе растворов сернокислого никеля с соответствующими добавками никелирующийся катод ведет себя, как водородный электрод. Постоянно обновляющаяся поверхность такого электрода обеспечивает устойчивые и хорошо воспроизводимые значения потенциала. Изменения потенциала электрода в 2,2 N растворе сульфата никеля (с добавкой 0,15 N борной кислоты и 0,06 N хлористого никеля) после выключения поляризующего тока представлены в табл. 2.

Таблица 2

Плотность тока поляризации, А/дм²	Время разрыва цепи до замыкания измерительной схемы, секунды									
	0,005	0,007	0,009	0,014	0,021	0,025	0,040	0,049	0,075	0,107
0,10	0,529	0,520	0,510	0,495	0,479	0,469	0,455	0,441	0,425	0,400
0,25	0,543	0,524	0,509	0,498	0,479	0,472	0,457	0,442	0,422	0,399
0,50	0,550	0,540	0,531	0,515	0,497	0,489	0,475	0,463	0,440	0,425
1,00	0,544	0,530	0,518	0,512	0,500	—	0,477	0,469	0,444	0,429

Как и в случае платинового катода, здесь наблюдается закономерное понижение электродного потенциала после выключения тока.

Подсчет концентрации водородных ионов в катодной области при электролизе 0,01 N H_2SO_4 дает значения pH в пределах 2,4—3,4 при низких плотностях тока и 8,5—11,5 при высоких плотностях тока (выше 0,75 А / дм²). Для процесса никелирования pH катодной зоны при различных плотностях тока находится в пределах 7,2—9,7. Между тем время размыкания цепи изменяется в первом случае в 60, во втором — в 20 раз. Это указывает на некоторую стабильность величины потенциала, что связано, повидимому, с относительной близостью условий опыта с условиями обратимости электрода. Для оценки характера концентрационных изменений у электрода можно, следовательно, выбрать какую-либо одну скорость замыкания измерительной установки (после разрыва цепи поляризации) и по результатам таких измерений судить о характере процессов, протекающих у электродов. Скорость размыкания, принятая нами в предшествующих опытах, имеет порядок 0,02 сек. и является некоторой средней.

Влияние добавок нейтральных солей

Значительное уменьшение концентрации водородных ионов у катода, какое мы наблюдаем в растворах серной кислоты, связано, очевидно, с накоплением в катодном пространстве других катионов и прежде всего иона натрия за счет неизбежных примесей. Расчет показывает, что примесь соли натрия (например, из стекла) в концентрации порядка 10^{-6} N может дать при электролизе слой раствора около электрода площадью 1 см² толщиной 0,5 мм, в котором концентрация NaOH достигнет 0,01 N.

Введение в раствор добавок нейтральных солей должно, разумеется, оказать влияние на поляризационный процесс.

Электролизу подвергались 0,01 N растворы серной кислоты, содержащие добавки хлористого калия и хлористого натрия (0,05, 0,1 и 0,7 N) с применением платиновых электродов при температуре 20° без перемешивания. Результаты представлены кривыми на рис. 4 и 5.

Как показывают приведенные результаты, кривые для растворов с добавкой нейтральных солей расположены несколько выше и левее, чем кривая для растворов серной кислоты без добавок. Крутой подъем pH

наступает при более низких плотностях тока. С повышением концентрации добавленной соли эта разница увеличивается. Сравнение кривых для растворов с добавкой хлористого калия и хлористого натрия соответствующих концентраций показывает, что одинаковые концентрации их вносят приблизительно одинаковые изменения pH околокатодной зоны.

Этот факт следует объяснить условиями переноса ионов в околокатодную зону. В присутствии добавок нейтральных солей на долю водородных ионов падает меньший перенос тока. При этом обеднение водородными ионами околокатодного пространства и резкий подъем кривой изменения pH будут тем больше, чем больше содержится в растворе других катионов. Это и наблюдается на опыте.

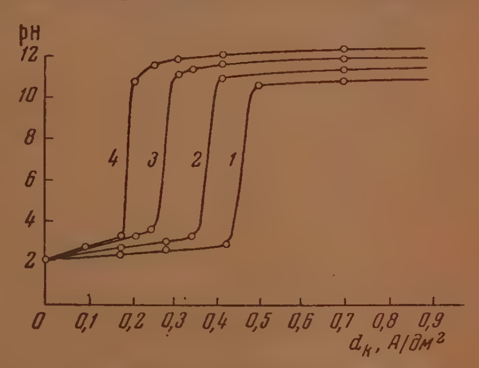


Рис. 4. Изменение pH катодного пространства в 0,01 *N* растворе H_2SO_4: *1* — без добавок, *2* — с добавкой 0,05 *N* NaCl; *3* — с добавкой 0,1 *N* NaCl; *4* — с добавкой 0,7 *N* NaCl

Далее были поставлены опыты, позволившие установить накопление добавленных нейтральных солей в околокатодном пространстве.

Электролизу подвергался 0,01 *N* раствор серной кислоты, как содержащий добавку хлористого калия, так и не содержащий ее. Для извлечения слоя околокатодной жидкости в качестве катода применялась платиновая сетка электрода Винклера. Анод (спираль электрода Винклера) отделялся от катода коллодийной перепонкой.

Электролиз проводился при различных плотностях тока. По истечении 5 мин. сетчатый катод вынимался из раствора под током. Он уносил на себе часть электролита околокатодной зоны. Путем взвешивания по разности определялся вес извлеченной порции раствора. Далее пленка с электрода смывалась водой в стакан. Раствор анализировался на содержание SO_4^{--}-иона и Cl^{-}-иона. Католит и анолит в целом также подвергались анализу.

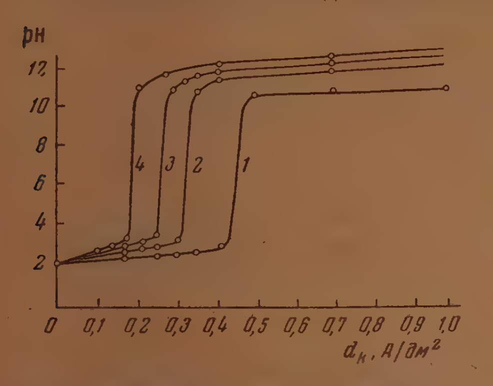


Рис. 5. Изменение pH катодного пространства в 0,01 *N* растворе H_2SO_4: *1* — без добавок; *2* — с добавкой 0,05 *N* KCl; *3* — с добавкой 0,1 *N* KCl; *4* — с добавкой 0,7 *N* KCl

В процессе электролиза измерялся потенциал катода в момент выключения поляризующего тока и вычислялись значения pH околокатодного пространства. Кроме того, измерялся pH католита с хингидронным электродом.

Все полученные данные сведены в табл. 3 и 4.

Из данных табл. 3 видно, что в растворах серной кислоты, не содержащих добавок солей, в околокатодной зоне происходит концентрирование сернокислых солей, очевидно, за счет ионов металлов, имеющихся в растворе в виде примесей. Последние переносятся вместе с ионами водорода в околокатодную зону электрическим полем.

Из данных табл. 4 видно, что добавка в раствор серной кислоты

Таблица 3

~0,01 *N* H_2SO_4; $[SO_4^{--}]$ = 0,490 г-ион/л; pH = 2,19

Катодная плотность тока, А/дм²	pH катодной зоны	pH католита (с хингидронным электродом)	$[SO_4^{--}]$ в г-ион/л		
			катодная пленка	католит	анолит
0,01	2,37	2,23	0,742	0,473	0,498
0,02	2,75	2,29	0,529	0,448	—
0,03	3,03	2,32	0,500	0,420	0,527
0,05	3,11	2,36	0,493	0,382	0,543
0,10	3,52	2,40	0,489	0,375	0,553
0,20	3,63	2,45	0,388	0,288	0,610
0,30	3,63	2,51	0,379	0,205	0,669

Таблица 4

~0,01 *N* H_2SO_4 + 0,01 *N* KCl; $[SO_4^{--}]$ = 0,495 г-ион/л; $[Cl^-]$ = 0,367 г-ион/л; pH = 2,17

Катодная плотность тока, А/дм²	pH катодной зоны	pH католита (с хингидронным электродом)	$[Cl^-]$ в г-ион/л			$[SO_4^{--}]$ в г-ион/л		
			катодная пленка	католит	анолит	катодная пленка	католит	анолит
0,01	2,46	2,18	0,526	0,364	0,371	1,29	0,448	0,500
0,02	3,03	2,24	0,402	0,357	0,385	1,22	0,432	0,522
0,03	3,13	2,36	0,391	0,350	0,392	1,38	0,428	0,545
0,05	3,20	2,45	0,367	0,336	0,395	1,32	0,394	0,543
0,06	8,83	2,50	0,322	0,287	0,420	—	—	—
0,20	11,78	—	0,258	0,218	0,454	1,23	0,360	0,568
0,40	12,25	—	0,218	0,163	0,476	0,82	0,320	0,592

нейтральных солей вносит значительное изменение в ионный баланс околокатодной зоны. Ионов SO_4^{--} в околокатодной зоне накапливается гораздо больше; концентрация их превышает исходную примерно в 2,5 раза.

Кроме ионов SO_4^{--} в растворе имеются ионы Cl^-. Они также концентрируются в околокатодной зоне, но в меньшей степени.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вся совокупность полученных нами результатов несомненно подтверждает справедливость тех представлений о концентрационных изменениях, которые были развиты в предшествующих работах, а следовательно, и достаточную точность предложенной нами методики определения pH в катодном пространстве в процессе электролиза.

Металл-водородные электроды: платино-водородный и никель-водородный — при электролизе растворов серной кислоты, щелочей и некоторых солей, в первый момент после размыкания поляризующего тока точно регистрируют происходящие в катодном пространстве изменения концентрации водородных ионов. Изменения потенциала катода в этих условиях определяются только изменением концентрации водородных ионов, и связь их с другими процессами имеет подчиненное значение.

Действительно, только таким допущением можно объяснить результаты опытов электролиза растворов серной кислоты при перемешивании и при повышенной температуре. Если бы при каких-либо условиях (из изученных) имело место нарушение обратимости процесса разряда и ионизации водорода на электроде и достижение концентраций, превышающих те, которые отвечают газовому водородному электроду при

атмосферном давлении, то это неминуемо должно найти отражение в изменении величины потенциала в сторону, обратную той, которая отмечена в результатах опыта. При перемешивании электролита возрастают значения плотности тока, в пределах которых рост потенциала электрода почти не имеет места. В случае нарушения обратимости процесса и переводороживании электрода при больших плотностях тока, потенциал должен был бы значительно возрасти. В том же направлении следует рассматривать и влияние повышенной температуры.

Результаты опытов с автоматической регистрацией промежутка времени после разрыва поляризующей цепи показывают, что выбранный нами период разрыва порядка 0,02 сек. является приемлемой средней величиной, позволяющей зафиксировать не только порядок, но и близкую к действительному значению величину pH.

Очень показательными являются опыты электролиза растворов серной кислоты в присутствии добавок нейтральных солей. Облегчая условия защелачивания катодного пространства, добавки нейтральных солей смещают начало скачкообразного повышения pH в область низких плотностей тока. Совершенно очевидно, что никаких особых условий, способствующих переводороживанию электрода, при наличии в растворе нейтральных солей нет, плотности тока более низкие, и все же имеет место значительный рост потенциала. Причина этого — только в облегчении условий защелачивания.

Прямым следствием описанного механизма концентрационных изменений в катодном пространстве является накопление в нем солей серной и соляной кислот.

ВЫВОДЫ

1. На основе нового экспериментального материала обсужден вопрос о принципах и точности метода измерения pH в катодном пространстве в процессе электролиза с применением металл-водородных электродов, являющихся одновременно катодами в ячейке. Показано, что принципы обоснованы, а точность метода удовлетворительная.

2. Показано, что в процессе электролиза растворов серной кислоты в катодном пространстве концентрация солей серной кислоты повышается. Еще большее повышение концентрации имеет место при электролизе растворов, содержащих добавки нейтральных солей. Данный результат находит объяснение в изложенных принципах метода измерения pH в катодном пространстве в процессе электролиза.

Казанский филиал Академии наук СССР
Химический институт им. А. Е. Арбузова

Поступила
18.V.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Березина и Г. С. Воздвиженский, Изв. Казанс. филиала АН СССР, серия хим. наук. 1, 89, 1950; С. И. Березина и Г. С Воздвиженский, Журн. прикл. химии, 24, 832, 1951; С. И. Березина, Г. С. Воздвиженский и Г. П. Дезидерьев, Авторское свидетельство, № 91842, 1951; С. И. Березина, Г. С. Воздвиженский и Г. П. Дезидерьев, ДАН, 77, 53, 1951; С. И. Березина, Г. С. Воздвиженский и Г. П. Дезидерьев, Журн. прикл. химии, 25, 994, 1952. Контроль кислотности никелировочных ванн, под редакцией Г. С. Воздвиженского, Оборонгиз, 1953.

К ВОПРОСУ О НЕКОТОРЫХ СТАТИСТИЧЕСКИХ ДАННЫХ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫЕ МОЛЕКУЛЫ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА В РАСТВОРЕ

Е. С. Роскин

Как известно, статистические характеристики, а следовательно, и свойства длинноцепочечных молекул, например их форма, размеры, характер и значение потенциальной функции и др., имеют решающее значение для огромного круга явлений, в частности для диффузии, вязкости, кинетики различных реакций, разнообразных деформаций и т. п.

Работы Марка [1], Куна [2, 3], В. А. Кистяковского [4], Питцера [5] и др. показали, что в каждой полимерной цепочке имеет место внутреннее вращение звеньев вокруг единичных связей, не связанное с деформацией углов между направлениями валентностей углеродных атомов.

Однако внутреннее вращение вокруг единичных связей всегда более или менее сильно заторможено, что впервые было учтено в теории полимеров С. Е. Бреслером и Я. И. Френкелем [6, 7].

Строгое математическое обоснование торможения при вращении звеньев было дано М. В. Волькенштейном и О. Б. Птицыным [8].

Ввиду того что вращение звеньев носит беспорядочный тепловой характер, цепная молекула способна принимать различные конфигурации.

Рассмотрим отдельную изолированную цепочечную молекулу полиакрилонитрила. Будем считать звеном цепочки ее повторяющийся элемент $-CH_2-CH(CN)-$. Такие цепочки относятся к соединениям с несимметричными привесками.

Допустим, что наша молекула состоит из N звеньев длины l, образующих друг с другом одинаковые валентные углы $\pi - \alpha$ (см. рис. 1).

Примем в качестве нулевого приближения, что среднее значение синусов углов закручивания (φ) двух соседних звеньев цепочки полиакрилонитрила относительно друг друга равно нулю ($\varepsilon = \overline{\sin\varphi} = 0$).

Строго говоря, такое допущение справедливо лишь для полимерных цепочек с симметричными привесками, например для полиэтилена, полиизобутилена, политетрафторэтилена и т. д., но, как показали Т. М. Бирштейн и О. Б. Птицын [9], допущение, что $\varepsilon = 0$ для цепочек с несимметричными привесками (полиакрилонитрил, полипропилен, поливиниловый спирт, полистирол, поливинилхлорид и т. д.) приводит к тому, что расчетные данные для средней квадратичной длины цепочки приобретают лишь несколько завышенное значение, которым мы в нашем случае пренебрегаем.

Принимая, что $\varepsilon = 0$, мы получаем следующее выражение для среднего квадратичного расстояния между концами цепочки с несимметричными привесками (полиакрилонитрил и др.)

$$\overline{r^2} = Nl^2 \frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha}\frac{1+\eta}{1-\eta}, \qquad (1)$$

где $\overline{r^2}$ — среднее квадратичное расстояние между концами цепочки; α — половина угла конуса вращения; η — среднее значение косинусов углов закручивания двух соседних звеньев относительно друг друга.

В приведенной формуле и других аналогичных выражениях, опубликованных в литературе [6, 7, 10] и др., не учитывается влияние растворителя, соседних молекул полимера, корреляция между соседними вращениями и т. д. Ввиду этого все расчеты должны быть сопоставлены с экспериментальными данными, относящимися к свойствам макромолекул в растворах.

Длина цепочечной макромолекулы, находящейся в разбавленном растворе, может быть экпериментально определена по данным характеристических вязкостей. Так, по Петерлину [11] средняя длина цепочечной молекулы $\overline{r}_\eta$ может быть определена из уравнений

$$\overline{r}_\eta = 1{,}21 \cdot 10^{-8} \left\{\frac{[\eta]\, M}{1-a}\right\}^{1/3} \quad (2)$$

и

$$[\eta] = KM^a, \quad (3)$$

где M — средний числовой молекулярный вес полимера; $[\eta]$ — характеристическая вязкость; a — показатель, характеризующий конфигурацию цепочки в данной системе полимер — растворитель; K — константа, характерная для данной системы полимер — растворитель.

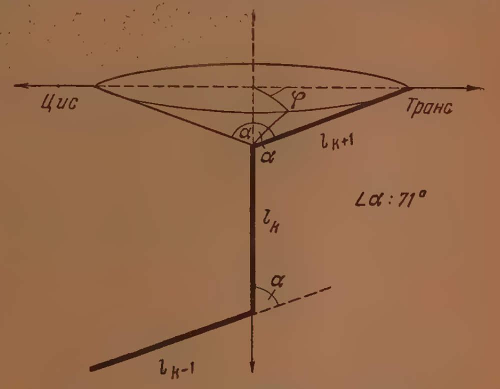


Рис. 1. Схема линейной молекулы

Выражение (2) близко совпадает с аналогичными зависимостями, выведенными Дебаем и Бушем [12], Кирквудом и Райзманом [13] и Вильсоном [14], отличаясь от них только несколько иным значением своего численного коэффициента [15].

Рассмотрим некоторые статистические характеристики молекул полиакрилонитрила, растворенного в диметилформамиде. Воспользуемся данными, полученными Хаутцем [16] при фракционировании полиакрилонитрила из 1% раствора в диметилформамиде. Для последней цели применялся гептан, который добавлялся к раствору полимера с последующим нагреванием полученной гетерогенной смеси до растворения выпавшего осадка, который снова осаждался при охлаждении раствора.

Таким путем был получен ряд фракций, которые, в свою очередь, снова растворялись в диметилформамиде. Для каждой фракции определялись осмотическим путем средние числовые значения молекулярных весов и вискозиметрическим путем — значения их характеристических вязкостей.

Из уравнения (2) вычислялись средние длины цепочек макромолекул, отвечающих отдельным фракциям, путем подстановки соответствующих значений M, $[\eta]$ и a ($a = 0{,}66$ [16]).

Зная максимально возможную длину цепочки, можно определить ее степень свернутости, что, в свою очередь, может характеризовать растяжимость полимера, взятого в массе [17].

Степень свернутости $\varkappa$, равная отношению длины максимально растянутой молекулы ($\overline{r}_{\text{макс}}$) к средней длине цепочки $\overline{r}_\eta$, находилась из уравнения

$$\varkappa = \frac{\overline{r}_{\text{макс}}}{\overline{r}_\eta} = \frac{Nl \cos(\alpha/2)\,(1-a)^{1/3}}{1{,}21 \cdot 10^{-8}\,[\eta]\, M^{1/3}}, \quad (4)$$

Степень свернутости $\varkappa$ определяет термодинамическую гибкость [17] цепочки; иначе говоря, ее способность к перестройке своей конфигурации в термодинамически равновесных условиях, т. е. под влиянием бесконечно медленных воздействий.

Величина η определялась нами для цепочек различных фракций путем сопоставления уравнений (1), (2) и (6) из выражения

$$\eta = \frac{\bar{r}_\eta^2 - \bar{r}_1^2}{\bar{r}_\eta^2 + \bar{r}_1^2}, \tag{5}$$

где

$$\bar{r}_\eta^2 = Nl^2 \frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha} \cdot \frac{1+\eta}{1-\eta}$$

и

$$\bar{r}_1^2 = Nl^2 \frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha}. \tag{6}$$

Уравнение (6) характеризует среднюю квадратичную длину цепочки в случае незаторможенного вращения звеньев.

Применимость уравнения (5) для расчетов проверялась, исходя из критерия, определяемого неравенством [8]

$$\eta \leqslant \frac{\sin\alpha \sqrt{N^2 \sin^2\alpha + 1600} - 40}{N \sin^2\alpha + 40\cos\alpha} = \zeta. \tag{7}$$

В табл. 1 приведены рассчитанные нами данные для $\bar{r}_\eta$, $\bar{r}_1$, ζ, $\bar{r}_{\text{макс}}$, $\varkappa$ и др.

Таблица 1

Средний числов. молекул. вес фракции	$[\eta]$	$\bar{r}_\eta$ (Å)	r_1(Å) $\left(Nl^2 \frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha}\right)$	η $(\cos\varphi)$	ζ	$\bar{r}_{\text{макс}}$(Å) $\left(Nl\cos\frac{\alpha}{2}\right)$	$\varkappa$ $\left(\frac{\bar{r}_{\text{макс}}}{r_\eta}\right)$	$\varkappa'$ $\left(\frac{\bar{r}_{\text{макс}}}{r_1}\right)$	N
135 000	4,35	145	95	0,405	0,88	2730	18,8	28,8	2547
113 000	4,58	139	86	0,445	1,05	2300	16,5	27,0	2130
77 000	3,78	115	71	0,445	0,62	1570	13,7	22,0	1455
66 000	2,84	99	66	0,412	0,96	1350	13,6	20,4	1240
62 000	2,27	91	64	0,340	0,95	1260	13,8	19,7	1170
17 600	0,98	47	34	0,310	0,83	358	7,7	10,5	332
			$\eta_{\text{ср}} = 0,393$						

В соответствии с теорией поворотной изомерии полимеров М. В. Волькенштейна [18] [10] полимерные цепочки типа полиакрилонитрила имеют три поворотных изомера и характеризуются двумя энергетическими постоянными E_1 и E_2, отвечающими соответственно разностям свободных энергий свернутых d-, l-изомеров и транс-изомера, считая энергию последнего, как наиболее устойчивого, равной нулю.

На рис. 2 изображены три поворотных изомера полиакрилонитрила (транс-, d- и l-изомеры).

Эти схемы представляют собой проекции молекул на плоскость, перпендикулярную к С — С связи, вокруг которой и происходит внутреннее вращение.

Можно принять, что для трех изомеров полиакрилонитрила углы закручивания соответственно равны $\varphi_1 = 0°$, $\varphi_2 = 120°$ и $\varphi_3 = 240°$, а зна-

чения их свободных энергий (энергетические постоянные) соответственно равны E_1, E_2 и E_3.

Рассматривая последний как наиболее устойчивый, будем считать для него $E_3 = 0$.

трансизомер

d-изомер

l-изомер

Рис. 2. Схемы поворотных изомеров полиакрилонитрила

Учитывая, что для нашего случая

$$s = \frac{\frac{\sqrt{3}}{2}\left(e^{-E_2/kT} - e^{E_1/kT}\right)}{1 + e^{-E_2/kT} + e^{-E_1/kT}} \tag{8}$$

и что $E = 0$, получаем $E_2 = E_1$. Так как

$$\eta = \frac{1 - \frac{1}{2}e^{-E_2/kT} - \frac{1}{2}e^{-E_1/kT}}{1 + e^{-E_2/kT} + e^{-E_1/kT}}, \tag{9}$$

то, следовательно,

$$\eta = \frac{1 - e^{-E/kT}}{1 + 2e^{-E\,kT}}. \tag{10}$$

Уравнение (10) дает возможность рассчитать значения для E.

В табл. 2 приведены рассчитанные нами для цепочек полиакрилонитрила значения $E\,(\Delta E)$, отнесенные к разным температурам.

Таблица 2

Зависимость $\Delta\nu$ поворотных изомеров полиакрилонитрила от температуры

T, °C	$\Delta\nu$ (кал/моль)
273	590
293	632
313	675
333	720
353	760
373	800

Вместо разностей свободных энергий E можно в нашем случае рассматривать разности внутренних энергий $\Delta\nu$ [17], ввиду того что в нулевом приближении можно пренебречь различием в энтропиях поворотных изомеров, связанных с различиями в частотах крутильных колебаний.

Сравним найденные значения $\Delta\nu$ с $\Delta\nu$ для поворотных изомеров некоторых других простейших полимеров [17] (табл. 3)

Таблица 3

Разности между энергиями поворотных изомеров простейших полимеров

Полимер	Связь	Повторн. изомеры	$\Delta\nu$ (кал/моль)
Полиакрилонитрил	$CH_2—CH$ (CN)	0, 120, 240°	$\Delta\nu_{120} = \Delta\nu_{240} = 590$
Полиэтилен	$CH_2—CH_2$	0, 120, 240°	$\Delta\nu_{120} = \Delta\nu_{240} = 800$
Полиизобутилен	$CH_2—C(CH_3)_2$	0, 120, 240°	$\Delta\nu_{120} = \Delta\nu_{240} = 180$
Полипропилен	$CH_2—CHCH_3$	0, 120, 240°	$\Delta\nu_{120} = 130$ $\Delta\nu_{240} = 860$
Полидиметилбутадиен (метилкаучук 1,4)	$C(CH_3)—CH_2$ $CH_2—CH_1$	30, 90, 270, 330° 0, 120, 240°	$\Delta\nu_{90} = \Delta\nu_{270} = 270$ $\Delta\nu_{330} = 0$ $\Delta\nu_{120} = \Delta\nu_{240} = 1000$

Из рис. 3 видно, что между $\overline{r^2_\eta}$ и N существует линейная зависимость. Это значит, что функция распределения для длин цепочек полиакрилонитрила, распределенного в среде диметилформамида, является гауссовской

$$\Phi(r)\,dr = Cr^2 e^{-ar^2}\,dr. \tag{11}$$

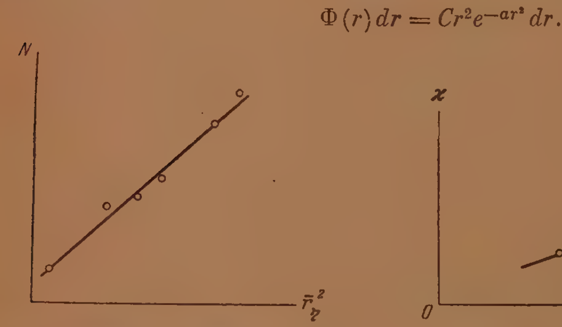


Рис. 3. Зависимость между N и $\overline{r^2_\eta}$

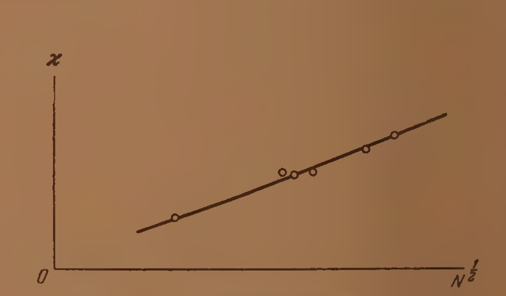


Рис. 4. Зависимость между κ и $N^{1/2}$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

М. В. Волькенштейном была выведена зависимость для средней квадратичной длины цепочечной молекулы с учетом корреляции между соседними вращениями [10] следующего вида

$$r^2 = Nl^2 \frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha}\left[\frac{1+\eta}{1-\eta} + \frac{2}{kT}\frac{\Phi}{(1-\eta)^2}\right], \tag{12}$$

где Φ — корреляция.

Как видно из (12), между N и $\overline{r^2}$ существует прямая пропорциональность как в случае заторможенного вращения без корреляции, так и в случае корреляции между соседними вращениями. Наши расчеты (рис. 3)

подтверждают справедливость уравнения (12), хотя при выводе последнего выражения и не были приняты во внимание стерические эффекты, безусловно имеющие место в практических условиях.

Как видно из табл. 1, значения η для всех фракций полимера очень близки между собой, что дает основание к их усреднению. Полученное среднее значение для $\eta_{ср}$, равное 0,393, показывает, что молекулы полиакрилонитрила могут быть отнесены к гибким цепочкам, что ясно видно из рис. 4, на котором приведены с точностью до 5% области, отвечающие формулам (1), (6) [9].

М. В. Волькенштейном и О. Б. Птицыным [17] было приведено выражение для определения степени свернутости $\varkappa$ следующего вида

$$\varkappa = \left(N \frac{1-\cos\alpha}{2} \frac{1-\eta}{1+\eta}\right)^{1/2}. \tag{13}$$

Наши данные также дают значения для $\varkappa$, пропорциональные $N^{1/2}$, как это и вытекает из уравнения (13) (рис. 4).

Степень свернутости молекул полиакрилонитрила падает для фракций с уменьшающимся средним значением молекулярных весов.

ВЫВОДЫ

Рассчитаны некоторые данные, характеризующие $\varkappa$, η, $\overline{r_\eta}$, $\overline{r_1}$, $\Delta\nu$ и др. для цепочек полиакрилонитрила, распределенных в среде диметилформамида.

Ленинградский текстильный институт
им. С. М. Кирова

Поступила
20. V. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Güth u. Mark, Sitz. Akad. Wien. 9, 445, 1934.
2. W. Kuhn, Koll. Zs. 76, 258, 1936.
3. W. Kuhn, Koll. Zs. 68, 2, 1934.
4. Kistiakowsky, Lacher u. Stiff, Journ. Chem. Phys., 7, 289, 1939.
5. Pitzer, Journ. Chem. phys., 5, 469, 1937.
6. С. Е. Бреслер и Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 9, 1094, 1939.
7. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 409.
8. М. В. Волькенштейн и О. Б. Птицын, ДАН, 78, 4, 1951.
9. Т. М. Бирштейн и О. Б. Птицын, Журн. физ. химии, 26, 1215, 1952.
10. М. В. Волькенштейн и О. Б. Птицын. Журн. физ. химии, 26, 1061, 1951.
11. A. Peterlin, Journ. Polym. Sci., 5, 4, 473, 1950.
12. P. Debye a. A. Bueche, Journ. Chem. Phys. 16, 573, 1948.
13. J. Kirkwood a. J. Riseman. Journ. Chem. Phys., 16, 565, 1948.
14. J. Wilson, Journ. Chem. Phys., 17, 217, 1949.
15. J. Riseman, R. F. Eirich. Journ. Polym. Sci., 5, 5, 633, 1950.
16. R. Houtz, Text. Res. Journ., 20, 11, 786, 1950.
17. М. В. Волькенштейн и О. Б. Птицын, Журн. физ. химии, 27, 76, 1953.
18. М. В. Волькенштейн, ДАН, 78, 879, 1951; Журн. физ. химии, 26, 1072, 1952.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭМУЛЬГАТОРА И ЭМУЛЬСИЯХ

А. П. Шейнкер и С. С. Медведев

Исследование кинетики и механизма процессов полимеризации имеет существенное значение для разработки наиболее эффективных методов и условий проведения этих процессов. В случае полимеризации в эмульсиях, получившей широкое распространение в производстве синтетических полимеров, подобное исследование, однако, осложняется рядом топохимических особенностей.

В такой сложной коллоидной системе, как эмульсионная, элементарные реакции (инициирование, рост и обрыв цепей), составляющие общий процесс полимеризации, могут протекать в воде, в мицеллах эмульгатора, на поверхности раздела капля мономера — водная фаза, в каплях мономера и, наконец, в полимерных частицах, образующихся в процессе полимеризации. В работах С. С. Медведева, П. М. Хомиковского и др. [1] было установлено, что при полимеризации в воде и водных растворах эмульгаторов реакция протекает обычно в местах достаточно высоких концентраций мономера и инициатора и в зависимости от их растворимости осуществляется в воде или в мицеллах эмульгатора.

Вопрос о топохимических особенностях полимеризации в эмульсиях в настоящее время окончательно не выяснен.

По первоначальным представлениям, развивавшимся Б. А. Догадкиным и др. [2], считалось, что специфика эмульсионной полимеризации связана с наличием поверхности раздела капля мономера — вода, и реакция протекает в каждой капле эмульсии на этой поверхности. Однако эти представления не могли объяснить ряда фактов (значительно меньший объем образующихся полимерных частиц [3] по сравнению с первоначальным объемом капель эмульсии [4], независимость скорости реакции от степени дисперсности эмульсий и др. [5]).

Впервые в работах А. И. Юрженко [5,6], а затем других авторов, в частности Гаркинса [7], были развиты представления о том, что при эмульсионной полимеризации процесс протекает в мицеллах эмульгатора и по мере превращения мицелл с растворенным в них мономером в полимерно-мономерные частицы — в объеме этих частиц. Эти представления сыграли положительную роль в выяснении механизма полимеризации в эмульсиях, однако они требуют дальнейшего развития и уточнения.

Для понимания механизма эмульсионной полимеризации целесообразно последовательное изучение процесса в отдельных частях эмульсионной системы, т. е. исследование полимеризации в водном растворе мономера, в водных растворах эмульгатора с коллоидно-растворенным мономером и в заключение — в эмульсиях.

В данной работе подобное исследование проведено на примере изучения кинетики полимеризации не растворимого в воде мономера — изопрена в водных растворах катионактивного эмульгатора (бромистого N-цетилпиридиния) и эмульсиях под влиянием растворимого в воде инициатора — перекиси водорода. Следует указать, что выводы, полученные при применении катионактивного эмульгатора, не являются в какой-либо степени специфическими и могут быть использованы для общей трактовки механизма эмульсионной полимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества. Для опытов применялся свежеперегнанный изопрен с т. кип. = 34,0—34,5°, $d_4^{20,0}$ = 0,6807, n_D^{20} = 1,4216.

Бромистый N-цетилпиридиний, $C_5H_5N^+ - C_{16}H_{33}\ Br^-$ был получен путем нагревания эквимолекулярных количеств бромистого цетила и пиридина в запаянной ампуле при температуре 90° в течение 6 час. (видоизменение описанного метода [8]). После осаждения ацетоном из раствора в диоксане бромистый N-цетилпиридиний содержал брома по Фольгарду 20,6% (теорет. 20,8%). Бромистый цетил синтезировался насыщением цетилового спирта бромистым водородом при 105—107°. Полученный продукт перегонялся при 175—179° (при $p = 6$ мм рт. ст.), n_D^{20} = 1,4587. Перекись водорода применялась в виде водного раствора 3—8%.

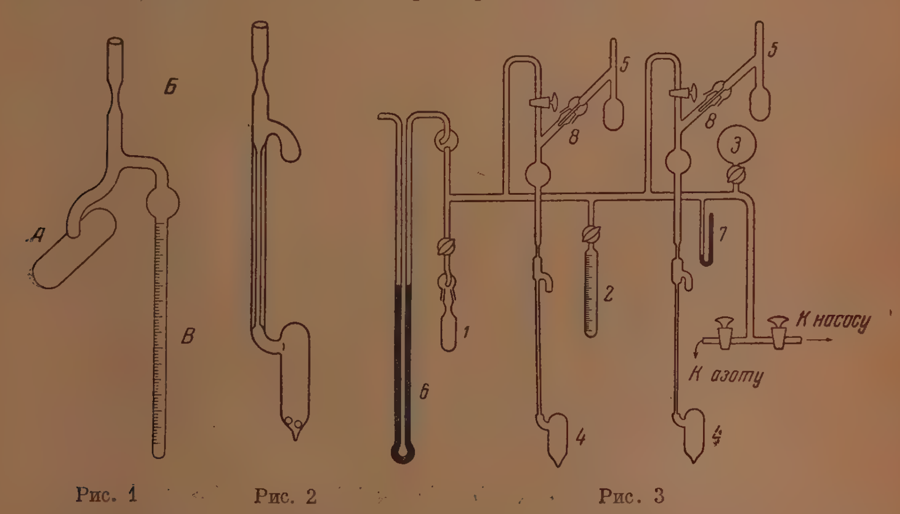


Рис. 1 Рис. 2 Рис. 3

Рис. 1. Прибор для измерения коллоидной растворимости. *А* — сосуд для раствора эмульгатора, *В* — микробюретка для мономера

Рис. 2. Дилатометр для исследования полимеризации в растворах

Рис. 3. Установка для дозировки. *1* — сосуд для хранения изопрена; *2* — мерник для изопрена; *3* — буфер для азота; *4* — дилатометр; *5* — сосуд для раствора эмульгатора и инициатора; *6* — открытый манометр; *7* — вакуумметр; *8* — шлиф

Методика. Для определения коллоидной растворимости, а также кинетики коллоидного растворения изопрена в водных растворах бромистого N-цетилпиридиния был применен новый метод, основанный на определении количества изопрена, поглощаемого через газовую фазу раствором эмульгатора до насыщения. Измерения производились в приборе, изображенном на рис. 1, при энергичном встряхивании прибора при помощи специального приспособления, в результате чего достигалось интенсивное перемешивание раствора эмульгатора. Относительная ошибка в определении количества растворенного изопрена составляла 0,2—1,5%.

Для исследования кинетики полимеризации изопрена в водных растворах эмульгатора были использованы два различных метода.

Первый метод — дилатометрический (основанный на определении выхода полимера в любой момент времени по величине уменьшения объема реакционной смеси), позволял исследовать кинетику реакции в растворах, не насыщенных изопреном, при различной концентрации изопрена в мыльных мицеллах (в зоне его коллоидной растворимости). Вид примененного дилатометра представлен на рис. 2.

При помощи второго метода изучалась полимеризация в растворах, насыщенных изопреном, т. е., как следует из данных настоящей работы, при постоянной мицеллярной концентрации изопрена, что давало возможность установить зависимость скорости реакции от концентрации бромистого N-цетилпиридиния. В этом случае опыты проводились при непрерывном насыщении раствора эмульгатора и инициатора изопреном через газовую фазу в приборе, приведенном на рис. 1. По количеству изопрена, перешедшего из микробюретки *В* в раствор, находящийся в сосуде *А*, можно было следить за кинетикой процесса. Количество образовавшегося полимера определялось

весовым методом после выделения полимера коагуляцией латекса метиловым спиртом. С использованием этого метода был проведен опыт по полимеризации изопрена в водном растворе перекиси водорода.

Исследование кинетики полимеризации в эмульсиях проводилось дилатометрическим методом. Все опыты выполнены при температуре 50 ± 0,15°.

Во всех случаях заполнение реакционных сосудов производилось на установке (рис. 3) в условиях, исключающих возможность попадания кислорода воздуха в реакционную смесь. Дозировка компонентов осуществлялась следующим образом: сначала из раствора эмульгатора и инициатора, а также изопрена, удалялся растворенный воздух попеременным замораживанием и оттаиванием их в вакууме.

Затем в дилатометр *4* конденсировался в вакууме изопрен из мерника *2*, после чего в дилатометр *4* постепенно переводился раствор эмульгатора и инициатора поворотом сосуда *5* на шлифе *8*. Далее установка заполнялась очищенным азотом из буфера *3* для снятия вакуума, и дилатометр отпаивался от установки. При заполнении прибора, изображенного на рис. 1, раствор эмульгатора и инициатора вводился в сосуд *A* перед припаиванием прибора к установке.

Растворимость изопрена в латексе определялась методом, примененным для определения коллоидной растворимости. Для этого в предварительно полученном латексе разлагалась оставшаяся перекись нагреванием латекса с формалином при температуре 60°.

Измерение размера полимерных частиц на разных стадиях полимеризации было проведено при помощи электронного микроскопа.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Измерение коллоидной растворимости. Была измерена растворимость, а также кинетика коллоидного растворения изопрена в водных растворах бромистого N-цетилпиридиния различной концентрации (11,1 ÷ 71,3 г/л). Растворение изопрена полностью заканчивается за первые 20—30 мин. (рис. 4). Лишь при самых высоких концентрациях бро-

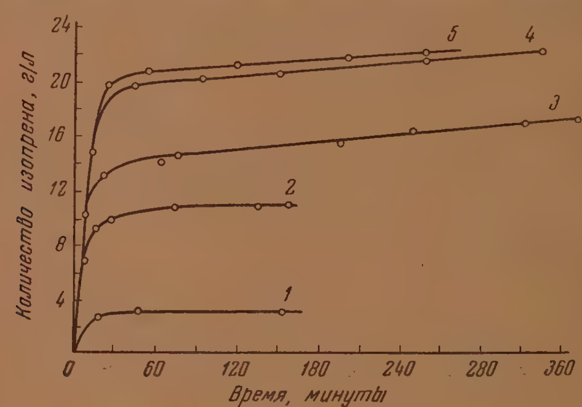


Рис. 4. Кинетика коллоидного растворения изопрена в растворах бромистого N-цетилпиридиния различной концентрации: *1* — 11,1; *2* — 32,2; *3* — 52,2; *4,5* — 71,3 г/л

мистого N-цетилпиридиния наблюдается дальнейший незначительный расход изопрена, который, повидимому, связан с его эмульгированием в концентрированных растворах эмульгатора. Полученные данные свидетельствуют о наличии линейной зависимости коллоидной растворимости изопрена от концентрации бромистого N-цетилпиридиния в исследованной зоне концентраций эмульгатора (рис. 5) и, таким образом, мицеллярные концентрации изопрена практически постоянны и составляют в среднем 0,29 г/г (температура 50°).

Исследование кинетики полимеризации изопрена в водных растворах эмульгатора. При кинетических измерениях в растворах эмульгатора, не насыщенных изопреном, была исследована скорость полимеризации изопрена при концентрациях бромистого N-цетилпиридиния 9,87 ÷ 64,3 г/л и концентрации перекиси водорода,

равной 4,5 г/л (грамм на литр раствора эмульгатора и инициатора в воде).

Начальное количество изопрена было практически одинаковым и находилось в области коллоидной растворимости изопрена. При этом концентрация изопрена в мыльных мицеллах менялась от 0,338 до 0,0635 г/г. Из полученных результатов следует, что начальные скорости полимеризации уменьшаются от 2,38 до 1,22 г/л час с уменьшением мицеллярной концентрации изопрена от 0,338 до 0,0635 г/г (табл. 1).

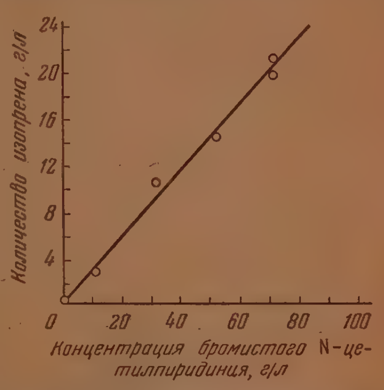


Рис. 5. Зависимость коллоидной растворимости изопрена от концентрации бромистого N-цетилпиридиния. Время растворения 60 мин.

При одной и той же концентрации бромистого N-цетилпиридиния выход полимера, а следовательно, и скорость полимеризации тем больше, чем больше начальное количество изопрена, т. е. мицеллярная концентрация изопрена (рис. 6).

При изучении полимеризации изопрена в насыщенных мономером растворах эмульгатора была исследована зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора (в интервале концентраций 11,1÷71,3 г/л) и концентрации инициатора (0,0563÷19,9 г/л).

При полимеризации в отсутствие эмульгатора никаких следов полимера в водном растворе инициатора обнаружено не было.

В случае полимеризации в растворах эмульгатора, насыщенных изопреном, кинетические кривые (рис. 7) характеризуются резким подъемом за первые 10—15 мин., что связано со сравнительно большим расходом изопрена на растворение в мицеллах эмульгатора. Затем скорость расхода

Таблица 1

Конц. бромистого N-цетилпиридиния г/л	Конц. C_5H_8 г/л	Конц. C_5H_8 в мыльных мицеллах, г/г	Нач. скорость г/л час
9,87	3,83	0,388	2,38
28,9	3,73	0,129	1,82
47,0	4,20	0,0894	1,65
64,3	4,08	0,0635	1,22

изопрена замедляется, и с некоторого момента кинетические кривые превращаются в прямые линии, что отвечает постоянной скорости расхода изопрена. При этом часть израсходованного изопрена не полимеризуется, а растворяется в полимере. Выход полимера составляет лишь 50—58% от количества изопрена, перешедшего в раствор эмульгатора и инициатора.

Для выяснения истинной кинетики полимеризации был поставлен ряд опытов по определению кинетики растворения изопрена в латексах, содержащих различное количество полимера. Исследовались латексы с содержанием полимера до 77,6 г/л (рис. 8). Из полученных данных следует, что количество растворенного изопрена линейно зависит от количества полимера в латексе и составляет примерно 55% от веса полимера (рис. 9). Уравнение прямой, характеризующей зависимость растворимости изопрена от концентрации полимера в латексе, имеет вид:

$$x_р = x_{кр} + \alpha x_п, \quad (1)$$

где $x_р$ — количество растворенного изопрена в г/л; $x_{кр}$ — величина коллоидной растворимости изопрена при данной концентрации эмульгатора

в латексе, в г/л; $x_п$ — количество полимера в латексе в г/л; α — величина, характеризующая растворимость изопрена в полимере, равная 0,543.

Так как общий расход изопрена после установления стационарного режима (рис. 7) происходит с постоянной скоростью, а расход изопрена на растворение в латексе является линейной функцией количества образовавшегося полимера, то скорость полимеризации в опытах, представленных на рис. 7, является постоянной величиной в течение всего процесса.

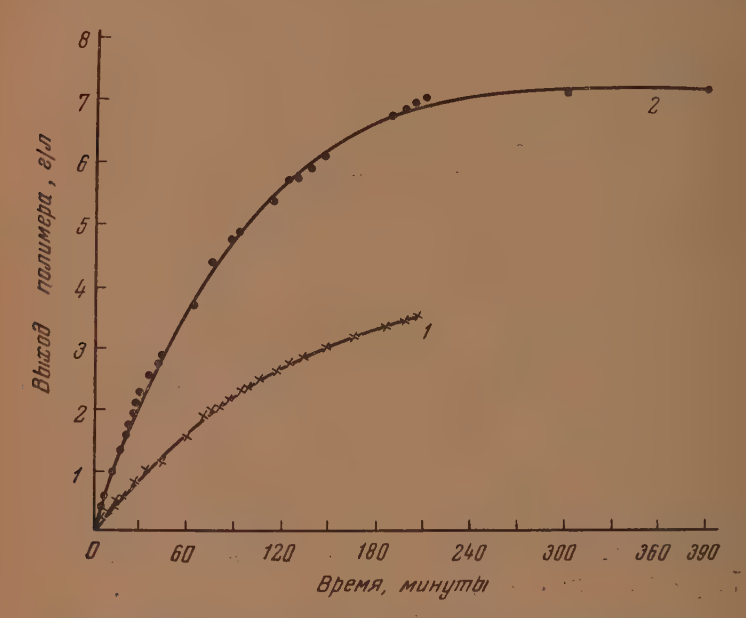


Рис. 6. Кинетика полимеризации изопрена в растворах бромистого N-цетилпиридиния, не насыщенных мономером. Концентрация H_2O_2 4,6 г/л, концентрация бромистого N-цетилпиридиния 28,9 г/л. Весовое отношение C_5H_8: бромистый N-цетилпиридиний; 1—0,129; 2—0,289

Используя данные по растворимости изопрена в латексе, а также данные по коллоидной растворимости изопрена, были найдены скорости полимеризации для опытов в растворах эмульгатора, поддерживающихся в состоянии непрерывного насыщения.

Найденные значения скоростей показывают, что скорость процесса при постоянной концентрации мономера в мыльных мицеллах пропорциональна концентрации эмульгатора в системе (рис. 10).

Зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора представлена на рис. 11. Кривой, характеризующей зависимость скорости от концентрации инициатора, удовлетворяет уравнение вида:

$$w^2 = \frac{\beta k'' c_{H_2O_2}}{k''' + k'' c_{H_2O_2}}, \qquad (2)$$

где w — скорость реакции; $c_{H_2O_2}$ — концентрация инициатора в водном растворе.

Опыты по выяснению влияния на скорость полимеризации поверхности реакционного сосуда показали, что при увеличении поверхности реакционного сосуда почти в четыре раза скорость реакции практически не меняется. Для определения изменения размера полимерных

частиц в зависимости от глубины полимеризации было проведено электрономикроскопическое исследование латексов, из результатов которого следует, что с увеличением глубины полимеризации в пять раз диаметр

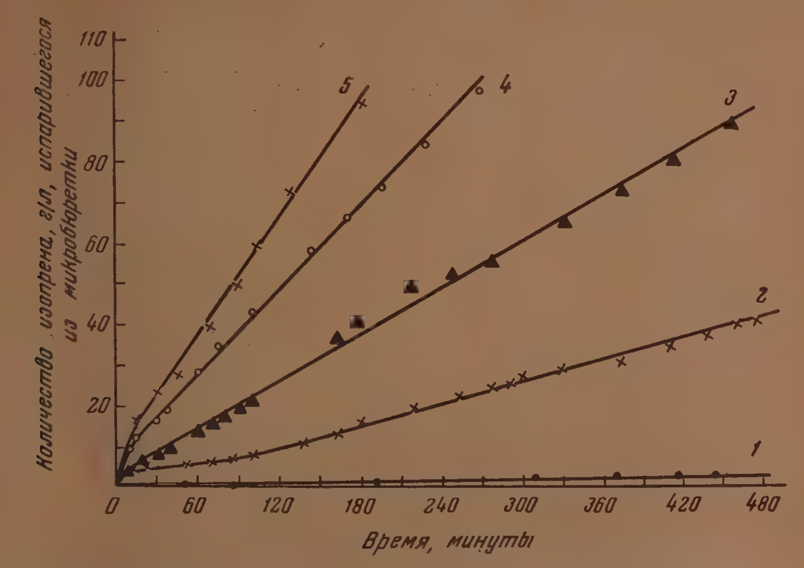


Рис. 7. Кинетика полимеризации в растворах бромистого N-цетилпиридиния, насыщенных изопреном. Концентрация H_2O_2 6,7 г/л. Концентрация бромистого N-цетилпиридиния г/л; *1* — 0,0; *2* — 9,9; *3* — 28,9; *4* — 46,9; *5* — 64,2

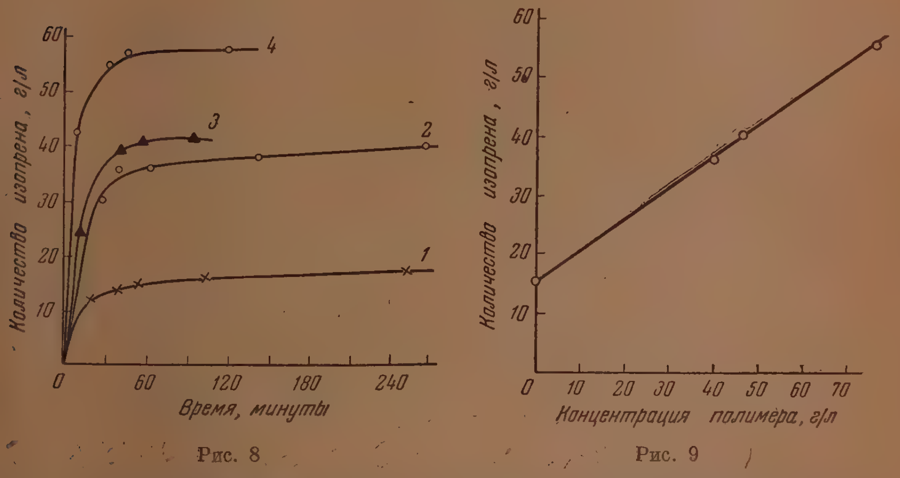


Рис. 8 Рис. 9

Рис. 8. Кинетика растворения изопрена в латексах с различным содержанием полимера. Концентрация бромистого N-цетилпиридиния 48,8 г/л. Концентрация полиизопрена, г/л; *1* — 0,0; *2* — 39,8; *3* — 46,5; *4* — 77,6

Рис. 9. Зависимость растворимости изопрена в латексе от концентрации полиизопрена. Время растворения 60 мин.

частиц увеличивается примерно в шесть раз, что соответствует увеличению объема полимерных частиц более чем в 200 раз.

Изучение кинетики полимеризации изопрена в водных эмульсиях. Исследовалась кинетика полимеризации изопрена

в эмульсиях в зависимости от концентрации эмульгатора в водной фазе при одинаковом содержании перекиси водорода (6,7 г/л) и при соотношении фаз углеводород : вода = 1 : 3,7. Концентрация бромистого N-цетилпиридиния менялась от 9,85 до 63,4 г/л. Полученные кинетические кри-

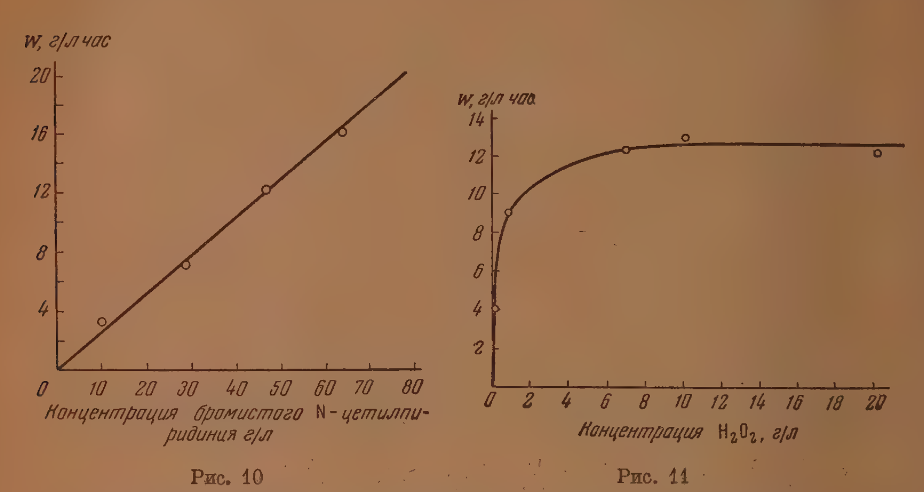


Рис. 10 Рис. 11

Рис. 10. Зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора в растворах бромистого N-цетилпиридиния, насыщенных изопреном

Рис. 11. Зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора. Концентрация бромистого N-цетилпиридиния 47,0 г/л

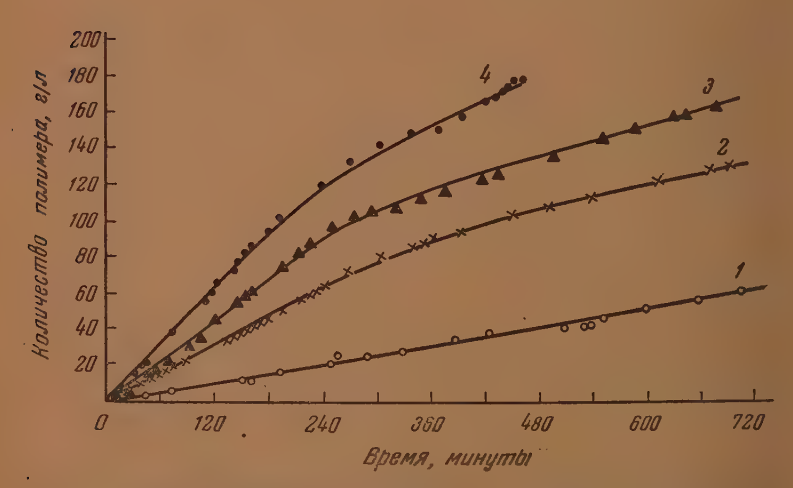


Рис. 12. Кинетика полимеризации изопрена в эмульсиях. Концентрация H_2O_2 6,7 г/л. Соотношение фаз углеводород : вода = 1 : 3,7. Концентрация бромистого N-цетилпиридиния, г/л: *1* — 9,85; *2* — 28,6; *3* —46,3; *4* — 63,4

вые (рис. 12) имеют значительный прямолинейный участок, характеризующийся постоянной скоростью реакции. При достижении выхода полимера, равного 50%, скорость процесса во всех случаях замедляется. Скорость реакции, отвечающая начальным прямолинейным участкам кривых, пропорциональна концентрации эмульгатора в системе (рис. 13).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных в настоящей работе результатов следует, что полимеризация изопрена не имеет места, если реакция проводится в водном растворе инициатора без эмульгатора. Это обусловлено исключительно низкой концентрацией этого мономера в водном растворе, вследствие незначительной растворимости изопрена в воде.

При добавлении к такой системе эмульгатора полимеризация может протекать со значительной скоростью, причем скорость реакции существенно зависит от мицеллярной концентрации мономера, а при постоянной концентрации изопрена в мицеллах — от концентрации эмульгатора (рис. 6, 10, табл. 1).

Из полученных зависимостей можно сделать вывод о том, что при проведении полимеризации в растворах эмульгатора в зоне коллоидного растворения мономера мицеллы эмульгатора являются местом протекания элементарных реакций полимеризации.

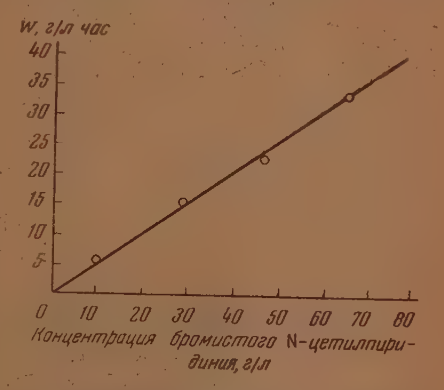


Рис. 13. Зависимость скорости полимеризации изопрена в эмульсиях от концентрации эмульгатора

При полимеризации в эмульсиях мономер не только растворен в мыльных мицеллах, но и присутствует в виде отдельной жидкой фазы в каплях эмульсии. В начальной стадии эмульсионная полимеризация должна в своих основных чертах приближаться к полимеризации в растворах эмульгатора, поддерживаемых в состоянии непрерывного насыщения мономером. Отличие этих систем заключается лишь в различном источнике мономера для полимеризации (газовая фаза для растворов эмульгатора и капли мономера для эмульсий), что не должно существенно сказаться на механизме этого процесса.

Как видно из представленных на рис. 13 данных, скорость реакции при полимеризации в эмульсиях в начальный период пропорциональна концентрации эмульгатора в водной фазе, как и в случае полимеризации в растворах эмульгатора, насыщенных мономером. Поэтому следует считать, что и при полимеризации в эмульсиях на ранних стадиях реакция протекает, главным образом, в мицеллах эмульгатора.

Эмульсионные капли мономера в случае применения растворимых в воде инициаторов не могут служить местом реакции в связи с наличием в них очень малой концентрации перекиси. По мере течения реакции мицеллы эмульгатора с растворенным в них мономером превращаются в полимерные частицы, окруженные адсорбционным слоем эмульгатора.

Опыты, проведенные в растворах эмульгатора, непрерывно насыщаемых мономером (рис. 7), показывают, что после непродолжительного нестационарного периода, обусловленного насыщением раствора эмульгатора мономером, скорость полимеризации остается постоянной во времени и не зависит от накопления полимера и количества растворенного мономера, а также от распределения эмульгатора между мицеллами и адсорбционными слоями на полимерных частицах, изменяющегося в процессе полимеризации.

Начальная стадия процесса при полимеризации в эмульсиях также характеризуется постоянством скорости во времени. Из приведенных на рис. 12 данных следует, что при любых исследованных концентрациях эмульгатора примерно до 50% превращения скорость реакции постоянна.

Представления о том, что после превращения мицелл эмульгатора с растворенным в них мономером в полимерные частицы реакция протекает в объеме полимерных частиц [5, 7], не согласуются с фактом постоянной скорости реакции, наблюдаемой на опыте. Действительно, если бы полимеризация протекала в объеме полимерных частиц, то увеличение размера частиц за счет накопления полимера и набухания полимера в мономере должно неизбежно приводить к увеличению скорости реакции во времени.

Кроме того, увеличение количества растворенного мономера в полимерных частицах (в опытах, представленных на рис. 7) также должно увеличивать скорость реакции полимеризации во времени.

Для выяснения причин, обуславливающих постоянство скорости, наблюдаемой на опыте, были рассмотрены различные возможные механизмы процесса полимеризации, которые отличались местом осуществления элементарных актов процесса: инициирования, роста и обрыва цепей. Полученные из этого рассмотрения зависимости для скорости полимеризации, выведенные на основе предположения, что реакция протекает в объеме мономерно-полимерных частиц, как и следовало ожидать, противоречат опытным данным. Постоянство скорости во времени может иметь место лишь в том случае, если предположить, что все элементарные реакции полимеризации: инициирование, рост и обрыв цепей, протекают на поверхности полимерных частиц, причем последняя остается постоянной в течение реакции.

Анализ электрономикроскопических снимков, полученных в настоящей работе для латексов с различной глубиной полимеризации, показывает, что в процессе полимеризации происходит слияние полимерных частиц. Наличие коалесценции полимерных частиц в ходе полимеризации подтверждается также данными других авторов [9]. Это, повидимому, объясняется тем, что данное количество эмульгатора покрывает адсорбционным слоем, предохраняющим частицы от слияния, лишь поверхность определенного размера. Поэтому увеличение суммарной поверхности полимерных частиц в ходе полимеризации выше некоторой величины должно приводить к коалесценции.

На основании этих представлений можно сделать вывод о том, что суммарная поверхность полимерных частиц в процессе полимеризации остается постоянной. Постоянство суммарной поверхности частиц, а также постоянство скорости реакции во времени для опытов в насыщенных растворах и эмульсиях позволяют сделать заключение, что полимеризация происходит на этой поверхности в адсорбционном слое эмульгатора.

Протекание полимеризации в адсорбционном слое эмульгатора обусловлено тем, что в этом слое находятся одновременно в наибольшей концентрации мономер и инициатор.

Эти представления подтверждаются также и наблюдаемой на опыте зависимостью скорости полимеризации от концентрации перекиси в водном растворе (рис. 11). Уравнение (2), описывающее эту зависимость, аналогично уравнению изотермы адсорбции и свидетельствует о распределении инициатора между водным раствором и поверхностными слоями мицелл и полимерных частиц. Предельная величина скорости, которая устанавливается, начиная с некоторой концентрации перекиси водорода в водном растворе, отвечает насыщению поверхностных слоев инициатором.

Таким образом в работе развиваются представления о том, что процесс полимеризации на любых стадиях протекает в слое эмульгатора: при полимеризации в растворах эмульгатора сначала в мыльных мицеллах, а затем, по мере роста полимерных частиц, в адсорбционном слое на поверхности частиц. В случае эмульсий процесс осуществляется в эмульгаторе, находящемся в виде мицелл или адсорбционного слоя на полимерных частицах и каплях эмульсии. Однако доля процесса, протекающего в адсорбционных слоях эмульгатора на поверхности капель эмуль-

сии, весьма мала. По мере роста полимерных частиц адсорбционный слой эмульгатора перемещается в направлении водной фазы, оставаясь все время на поверхности частиц.

Постоянство количества эмульгатора в реакционной системе обуславливает постоянство суммарной поверхности полимерных частиц и постоянство скорости полимеризации во времени (при непрерывном насыщении мономером раствора эмульгатора и в эмульсиях).

В мономере, растворенном в полимерных частицах, процесс полимеризации не идет вследствие исключительно низкой концентрации инициатора в полимерных частицах.

На основе этих представлений было выведено уравнение для скорости реакции полимеризации в водных растворах эмульгатора и эмульсиях, согласующееся с экспериментальными данными.

При выводе уравнения были сделаны также дополнительные допущения о том, что инициирование полимеризации осуществляется в результате непосредственного взаимодействия перекиси с мономером, а обрыв реакционных цепей — вследствие их рекомбинации или реакции диспропорционирования.

В этом случае получается следующий ряд элементарных реакций:

$$\left.\begin{aligned} &1)\ P + M \xrightarrow{k_1} M_1^{\dagger} + R^{\dagger} \\ &2)\ R^{\dagger} + M \xrightarrow{k_2} M_1^{\dagger} \end{aligned}\right\}\text{— инициирование,}$$

$$3)\ M_{n-1}^{\dagger} + M \xrightarrow{k_p} M_n^{\dagger} \text{ — реакция роста,}$$

$$4)\ M_p^{\dagger} + M_q^{\dagger} \xrightarrow{k_{об}} П \text{ или } 2П \text{ — реакция обрыва,}$$

где P — перекись, M — мономер, $M^{\dagger}$ и $R^{\dagger}$ — свободные радикалы, k_1, k_2, k_p и $k_{об}$ — константы соответствующих реакций.

Согласно уравнениям (1) и (2) скорость образования начальных активных центров

$$w_{ин} = k_1[M][P] + k_2[R^{\dagger}][M]. \qquad (3)$$

В стационарном состоянии концентрация радикалов $R^{\dagger}$ может быть выражена следующим уравнением:

$$[R^{\dagger}] = \frac{k_1[P]}{k_2}, \qquad (4)$$

тогда

$$w_{ин} = 2k_1[M][P]. \qquad (5)$$

Если через n обозначить общую концентрацию активных центров (начальные и растущие цепи), то изменение этой концентрации при стационарном режиме равно нулю:

$$\frac{dn}{dt} = w_{ин} - k_{об}n^2 = 0,$$

$$n = \sqrt{\frac{2k_1[M][P]}{k_{об}}}. \qquad (6)$$

Скорость полимеризации $w_p = k_p n[M]$

$$w_p = \frac{k_p\, 1{,}41\, k_1^{1/2}[M]^{3/2}[P]^{1/2}}{k_{об}^{1/2}}. \qquad (7)$$

При условии протекания реакции в мыльных мицеллах или адсорбционных слоях эмульгатора величина [P] является концентрацией инициатора в адсорбционных слоях эмульгатора. Эта величина определяется распре-

делением перекиси между водой и слоями мыла (в мицеллах и на полимерных частицах) и может быть получена из условия равенства скоростей попадания перекиси в слои эмульгатора из водного раствора и скорости перехода перекиси из этих слоев в водный раствор:

$$[P] = \frac{\gamma k'' c_{H_2O_2}}{k''' + k'' c_{H_2O_2}}, \qquad (8)$$

где γ — концентрация перекиси в поверхностных слоях эмульгатора при насыщении; $c_{H_2O_2}$ — концентрация инициатора в водном растворе; k'' и k''' — постоянные, характеризующие вероятность попадания молекул перекиси водорода из водного раствора в поверхностные слои мицелл и полимерных частиц и соответственно обратного процесса.

После подстановки величин [P] и [M] общая скорость полимеризации

$$w = \frac{1{,}41\, k_1^{1/2} k_p \sqrt{\frac{\gamma k'' c_{H_2O_2}}{k''' + k'' c_{H_2O_2}}}\, a^{3/2}}{k_{об}^{1/2} V_м^{1/2}}, \qquad (9)$$

где a — количество растворенного мономера в эмульгаторе; $V_м$ — объем эмульгатора с растворенным в нем мономером. Остальные обозначения приведены выше.

Найденная на опыте зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора в водном растворе, выраженная уравнением (2), согласуется с зависимостью, следующей из выведенного уравнения (9). Из уравнения (2) могут быть определены k'' и k'''.

При равных концентрациях перекиси водорода в водном растворе величина

$$\frac{1{,}41\, k_1^{1/2} k_p \sqrt{\frac{\gamma k'' c_{H_2O_2}}{k''' + k'' c_{H_2O_2}}}}{k_{об}^{1/2}} = k = \text{const}.$$

Для полимеризации в ненасыщенных растворах уравнение (9) имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k(a-x)^{3/2}}{V_м^{1/2}}, \qquad (10)$$

где x — количество образовавшегося полимера.

Интегрирование уравнения (10) в пределах от 0 до t приводит к выражению для k:

$$k = \left(\frac{2}{\sqrt{a-x}} - \frac{2}{\sqrt{a}}\right)\frac{\sqrt{V_м}}{t}, \qquad (11)$$

где t — время образования полимера x.

Константы k, рассчитанные по уравнению (11), по ходу процесса (табл. 2), а также по уравнению (9) из опытов, проведенных в различных условиях (табл. 3), сохраняют удовлетворительное постоянство.

Среднее значение константы, полученное для опытов в насыщенных растворах, весьма близко к среднему значению — для опытов в растворах, не насыщенных мономером (1,87 и 2,15 $л^{1/2}\, г^{-1/2}\, час^{-1}$ соответственно).

Среднее значение константы, полученное из опытов по полимеризации в эмульсиях, примерно в два раза превышает значение констант для опытов в растворах эмульгатора. Этот рост константы, возможно, связан с увеличением скорости установления стационарной концентрации изопрена в мицеллах и адсорбционных слоях эмульгатора на полимерных частицах в присутствии капель мономера при полимеризации в эмульсиях.

Из факта постоянства констант для различных опытов можно сделать заключение, что механизм, положенный в основу трактовки процесса

Таблица 2

Опыт 1		Опыт 2		Опыт 3		Опыт 4	
t мин.	k $л^{1/2}г^{-1/2}час^{-1}$	t мин.	k $л^{1/2}г^{-1/2}час^{-1}$	t мин.	k $л^{1/2}г^{-1/2}час^{-1}$	t мин.	k $л^{1/2}г^{-1/2}час^{-1}$
10	1,72	12	1,55	8	1,81	9	1,68
30	1,77	33	1,63	30	2,01	34	1,70
60	1,68	60	1,75	62	2,15	60	1,93
100	1,72	86	1,84	100	2,22	100	1,93
138	1,79	128	1,95	148	2,24	140	1,86
200	1,87			200	2,34	200	1,79
						240	1.81
						290	1,88
Среднее	1,77	Среднее	1,74	Среднее	2,13	Среднее	1,82

Таблица 3

Конц. бромистого N-цетилпиридиния г/л	Значения k, $л^{1/2}г^{-1/2}час^{-1}$		
	Опыты в ненасыщ. растворах	Опыты в насыщ. растворах	Опыты в эмульсиях
9,9	1,77	2,07	4,62
28,9	1,74	2,18	4,25
47,0	2,13	2,19	4,40
64,3	1,82	2,18	4,42
Среднее	1,87	2,15	4,42

мицеллярной полимеризации, получил экспериментальное обоснование и правильно объясняет наблюдающиеся явления.

При полимеризации в эмульсиях после достижения глубины полимеризации, примерно равной 50% (когда исчезают капли эмульсии), скорость реакции замедляется, вследствие уменьшения концентрации мономера в адсорбционных слоях эмульгатора. Дальнейшее протекание процесса подобно процессу в растворах эмульгатора, не насыщенных мономером, с тем отличием, что при полимеризации в эмульсиях на этой стадии реакции имеется еще значительное количество мономера, растворенного в полимерных частицах. Для того чтобы эта стадия процесса удовлетворительно описывалась уравнением (9), необходимо учесть изменение концентрации мономера в эмульгаторе во времени не только за счет полимеризации, но и за счет перехода мономера из полимерных частиц в адсорбционные слои эмульгатора. Эта стадия процесса рассматривалась в данной работе только качественно.

ВЫВОДЫ

1. Определена коллоидная растворимость изопрена в растворах бромистого N-цетилпиридиния различной концентрации. Количество растворенного изопрена пропорционально количеству бромистого N-цетилпиридиния в растворе.

2. Исследована кинетика полимеризации не растворимого в воде мономера — изопрена в водных растворах бромистого N-цетилпиридиния и эмульсиях под влиянием водорастворимого инициатора — перекиси водорода.

3. В водном растворе мономера и инициатора в отсутствие эмульгатора процесс полимеризации не имеет места, вследствие исключительно низкой концентрации мономера в водном растворе.

4. Введение в такую систему эмульгатора создает условия для протекания процесса. Скорость реакции существенно зависит от концентрации мономера в мицеллах, а при постоянной мицеллярной концентрации мономера — от концентрации эмульгатора в растворе.

5. При увеличении концентрации инициатора в водном растворе скорость полимеризации сначала возрастает, а затем приближается к постоянному значению.

6. При непрерывном насыщении раствора эмульгатора мономером, а также при полимеризации в эмульсиях до 50% превращения скорость процесса остается постоянной во времени.

7. Определена растворимость изопрена в латексах с различным содержанием полимера. Количество растворенного мономера линейно зависит от количества полиизопрена в латексе.

8. Электрономикроскопические исследования латексов показывают, что с увеличением глубины полимеризации возрастает средний размер полимерных частиц.

9. Анализ полученных закономерностей приводит к представлению о топохимии и механизме процесса полимеризации не растворимого в воде мономера в растворах эмульгатора и эмульсиях в присутствии водорастворимого инициатора:

а) Все акты процесса полимеризации (инициирование, рост и обрыв цепей) происходят в объеме эмульгатора, находящегося в виде мицелл или адсорбционного слоя на полимерных частицах и каплях эмульсии. Доля процесса, протекающего в адсорбционных слоях эмульгатора на каплях эмульсии, чрезвычайно мала.

Полимеризация в объеме полимерных частиц, в которых растворен мономер, практически не происходит вследствие исключительно низкой концентрации инициатора в полимерных частицах.

б) Постоянство количества эмульгатора в реакционной системе обуславливает постоянство суммарной поверхности полимерных частиц и постоянство скорости полимеризации во времени (при непрерывном насыщении мономером раствора эмульгатора и в эмульсиях).

10. Развитые представления приводят к выражению для скорости полимеризации в водных растворах эмульгатора и эмульсиях, согласующемуся с экспериментальными результатами.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
29. V. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Журн. физ. химии, 20, 1027, 1948; П. М. Хомиковский, ДАН, 60, 615, 1948; П. М. Хомиковский, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Доклады к 6-й конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, стр. 45, 1949; Г. В. Ткаченко, П. М. Хомиковский, ДАН, 74, 543, 1950; Колл. журн. 13, 217, 1951; З. Н. Маркина, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, ДАН, 75, 243, 1950.
2. В. Баландина, К. Березан, А. В. Добромыслова, Б. А. Догадкин, М. Лапук, Изв. АН СССР, сер. хим., 5, 397, 409, 423, 1936.
3. С. С. Воюцкий, Е. И. Дзядель, Колл. журн., 7, 237, 1941; M. Ardenne, Beischer, Kautschuk, 5, 55, 1940.
4. А. И. Юрженко, Журн. физ. химии, 19, 1952, 1945; H. Mark, S. Siggia, W. P. Hohenstein, Ind. Rubb. World, 111, 436, 1945.
5. А. И. Юрженко, Труды 3-ей конф. по высокомолекулярн. соединен., Изд-во АН СССР, стр. 54, 1945; Журн. общ. химии, 16, 1171, 1946.
6. А. Юрженко, М. Колечкова, ДАН, 47, 354, 1945.
7. W. D. Harkins, Journ. Chem. Phys., 14, 47, 1946; Journ. Amer. Chem. Soc., 69, 1428, 1947; Journ. Pol. Sci., 5, 217, 1950; W. D. Harkins, R. S. Stearns, Journ. Chem. Phys., 14, 214, 216, 1946.
8. P. Karrer, F. W. Kahnt, K. Epstein, Helv. Chim. Acta, 21, 223, 1938; G. A. Knight, B. D. Shau, Journ. Chem. Soc., 682, 1938.
9. H. B. Klevens, Journ. Coll. Sci., 2, 365, 1947; G. E. Rhines, J. McGavack, Rubb. Age, 63, 599, 1948.

ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ В ТРОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМАХ

II. СИСТЕМА ВОДА — ИЗОПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ — ХЛОРОФОРМ И ВОДА — ИЗОПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ — ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УГЛЕРОД

Н. А. Измайлов и А. К. Франке

В предыдущей работе была рассмотрена система вода — изопропиловый спирт — дихлорэтан [1]. Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению систем, в состав которых входит изопропиловый спирт.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистка веществ. Вода перегонялась два раза. При второй перегонке к ней добавлялись химически чистый едкий натр и марганцевокислый калий.

Изопропиловый спирт очищался, как описано в предыдущей работе.

Хлороформ сначала выбалтывался в течение 15 мин. с крепкой серной кислотой, затем два раза по 30 мин. с 5%-ным раствором едкого натра и три раза по 30 мин. с большими количествами дестиллированной воды. После этого хлороформ сушился 18 час. свежепрокаленным поташом. После сушки хлороформ отгонялся, и отбиралась средняя фракция. Следы влаги удалялись пятиокисью фосфора. После сушки пятиокисью фосфора следовала еще одна перегонка. Все перегонки производились в приборе со шлифами, завернутом в черную бумагу.

Полученный хлороформ имел показатель преломления $n_D^{20} = 1,4461$ и плотность $d_4^{20} = 1,4897$. Показатель преломления согласуется с наиболее надежными литературными данными [2]. Значение плотности несколько выше, чем данные других авторов [3].

Все измерения производились со свежеприготовленным хлороформом. Химически чистый хлороформ нестоек и легко разлагается с выделением фосгена.

Чистый четыреххлористый углерод сначала два раза взбалтывался с $2N$ раствором едкого натра, затем два раза с 10%-ным водным раствором соляной кислоты и, наконец, несколько раз с дестиллированной водой. Промывка водой заканчивалась после того, когда промывные воды не показывали кислой реакции. После этого четыреххлористый углерод сушился в течение 12 час. над свежепрокаленным хлористым кальцием. Следы влаги удалялись пятиокисью фосфора. После сушки пятиокисью фосфора четыреххлористый углерод снова перегонялся.

Полученный четыреххлористый углерод имел показатель преломления $n_D^{25} = 1,4576$ и плотность $d_4^{25} = 1,5850$. Значения показателя преломления и плотности согласуются с литературными данными [4, 5].

Методика измерения. Определение растворимости производилось методом изотермического титрования [6]. К смеси двух веществ, неограниченно смешивающихся друг с другом, прибавлялось третье вещество, частично смешивающееся с одним из компонентов двойной смеси, до появления мути.

Состав сопряженных растворов определялся по их показателю преломления.

Критическая точка смешиваемости определялась несколько измененным методом В. Ф. Алексеева [7]. Более подробно методика исследования дана в нашем первом сообщении [1]

Система вода — изопропиловый спирт — хлороформ

Данные по взаимной растворимости в этой системе в весовых процентах представлены в табл. 1 и на рис. 1. Из рисунка видно, что в этой системе существует одна область расслаивания, примыкающая к стороне AB, отвечающей двойной системе вода — хлороформ, в которой вещества ограниченно растворимы друг в друге.

Форма кривой растворимости подобна кривой растворимости системы с дихлорэтаном. Если идти от угла, занятого хлороформом, то сначала встретится вершина кривой, затем плоский участок. Критическая точка

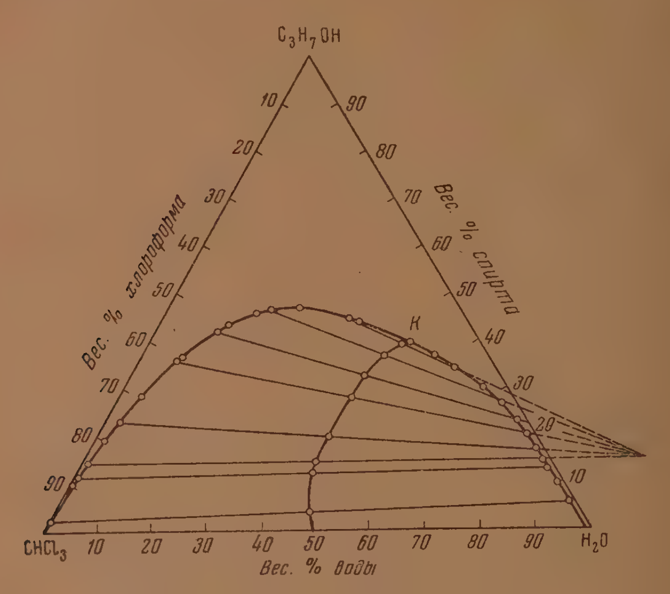


Рис. 1. Кривая растворимости системы вода — изопропиловый спирт — хлороформ в весовых процентах

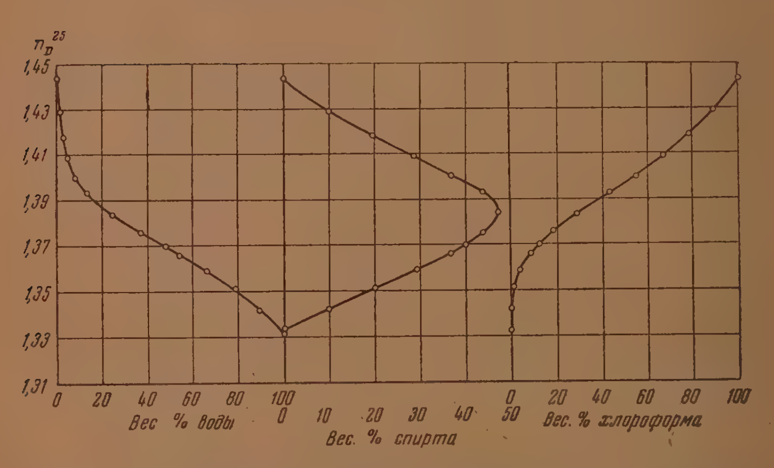


Рис. 2. Кривые зависимости показателя преломления тройной насыщенной смеси от содержания компонентов

находится на середине этого участка. Растворы, фигуративные точки которых лежат на этом участке, обладают критической опалесценцией.

Для растворов, насыщенных по отношению к воде или хлороформу, определялся показатель преломления и плотность при 25°.

Показатель преломления определялся рефрактометром Пульфриха. Плотность определялась пикнометром.

Таблица 1

Взаимная растворимость в системе вода — изопропиловый спирт — хлороформ

Вес. % воды	Вес. % спирта	Вес % хлороформа	n_D^{25}	d_4^{25}
		100,0	1,4430	1,4800
0,8	10,0	89,2	1,4291	1,3502
2,3	19,5	78,2	1,4183	1,2465
4,4	28,4	67,2	1,4091	1,1620
8,1	36,7	55,2	1,4004	1,0862
13,1	43,5	43,4	1,3930	1,0287
16,9	45,8	37,3	—	—
24,1	46,9	29,0	1,3838	0,9776
37,0	43,8	19,2	1,3758	0,9586
48,3	39,9	12,8	1,3698	0,9543*
54,0	37,0	9,0	1,3663	0,9545
66,3	29,6	4,1	1,3593	0,9574
78,8	20,2	1,0	1,3515	0,9693
89,4	10,0	0,6	1,3420	0,9836
100,0	—	—	1,3425	0,9971
Вода, насыщенная хлороформом			1,3332	0,9999
Хлороформ, насыщенный водой			1,4429	1,4795

* Критическая опалесценция.

Таблица 2

Состав сопряженных растворов в системе вода — изопропиловый спирт — хлороформ

Хлороформенная фаза				Водная фаза			
Вес. % воды	Вес. % спирта	Вес. % хлороформа	n_D^{25}	Вес. % воды	Вес. % спирта	Вес. % хлороформа	n_D^{25}
0,2	2,6	97,2	1,4391	93,7	5,9	0,4	1,3383
1,0	11,8	87,2	1,4269	86,0	13,3	0,7	1,3450
1,5	14,9	83,7	1,4236	84,5	14,7	0,8	1,3462
3,0	23,2	73,8	1,4144	82,1	17,0	0,9	1,3483
7,7	35,8	56,5	1,4012	78,8	20,2	1,0	1,3515
11,8	42,0	46,2	1,3946	75,7	22,8	1,5	1,3534
19,2	46,6	34,2	1,3870	71,0	26,3	2,7	1,3564
35,0	44,4	20,6	1,3769	59,0	34,3	6,7	1,3634
Критическая точка				47,8	39,8	12,4	

Данные по определению показателя преломления и плотности представлены в табл. 1. Кривые зависимости показателя преломления от содержания одного компонента для этой системы (рис. 2) аналогичны таким же кривым для системы с дихлорэтаном, так как одинаково соотношение между показателями преломления компонентов. У них показатель преломления спирта лежит между показателями преломления воды и органического растворителя, не смешивающегося с водой.

Кривые зависимости плотности тройной смеси от содержания одного компонента (рис. 3) несколько отличны благодаря другому соотношению между плотностями компонентов. Плотность спирта меньше плотности воды и хлороформа.

Данные по определению состава сопряженных фаз представлены в табл. 2. На рис. 4 дана кривая распределения изопропилового спирта между водным и хлороформенным слоями.

Из рисунка видно, что и эта система солютропна. В ней тоже происходит обращение избирательности фаз по отношению к спирту. При содержании спирта ниже 14,5 % он направляется главным образом в водный слой, выше — в слой органического растворителя.

К составу сопряженных фаз этой системы с некоторыми ограничениями применимы известные в литературе методы корреляции. Положение критической точки смешиваемости определялось методом В. Ф. Алексе-

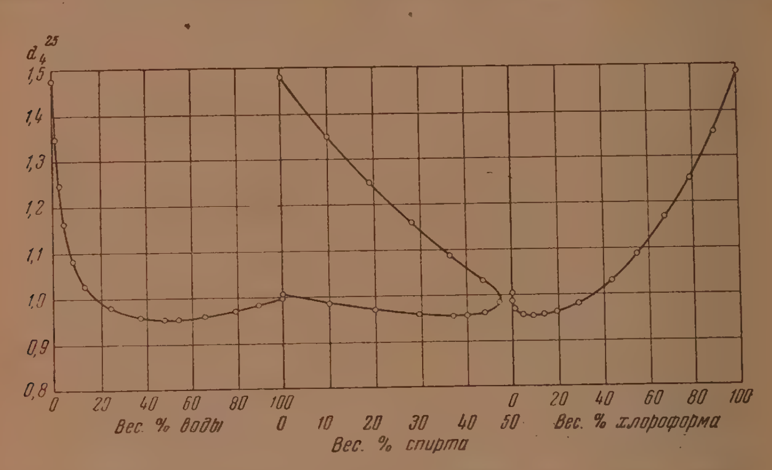


Рис. 3. Кривые зависимости плотности тройной насыщенной смеси от содержания компонентов

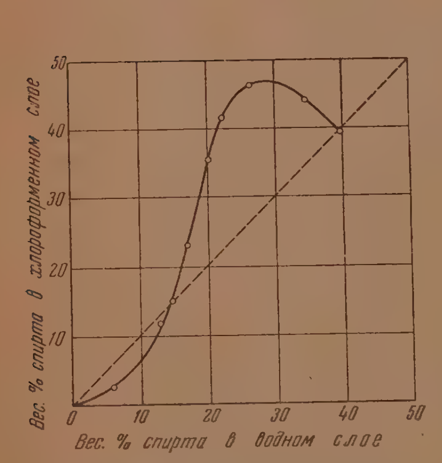


Рис. 4. Кривая распределения спирта между сопряженными фазами

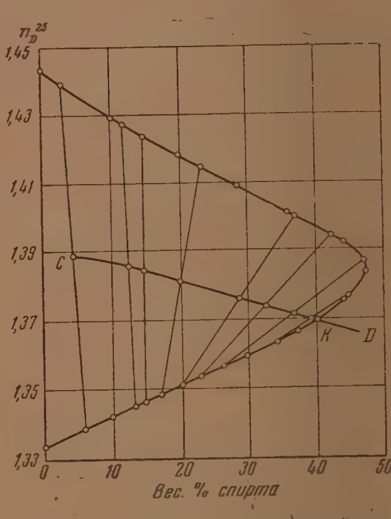


Рис. 5. Определение критической точки по кривой свойства в системе вода — изопропиловый спирт — хлороформ

ева по кривой растворимости. Критический раствор содержит 47,8 % воды, 39,8 % спирта и 12,4 % хлороформа.

Проверка положения критической точки путем проведения линии конъюгации [8] дала удовлетворительные результаты. Кривая, соединяющая середины соединительных линий, и кривая конъюгации пересекают кривую растворимости в одной точке.

Определение положения критической точки смешиваемости по кривой свойства [1] дало такие результаты: содержание спирта в растворе, отвечающем точке K на кривой свойства, равно 39,85% (рис. 5); показатель преломления этого раствора $n_D^{25} = 1{,}3698$. Содержание спирта и хлороформа этого раствора, найденные по его показателю преломления, равны соответственно 47,7 и 12,5%.

Кривая растворимости в молярных единицах представлена на рис. 6. Область гетерогенности несколько уменьшается и делается несимметричной. Вершина кривой и критическая точка смешиваемости смещаются к углу, занятому водой.

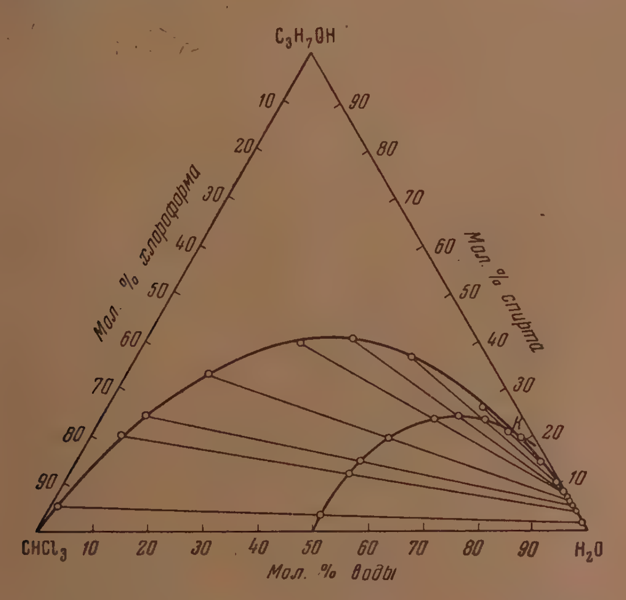


Рис. 6. Кривая растворимости системы вода—изопропиловый спирт — хлороформ в молярных процентах

В критическом растворе содержится 77,5 мол. % воды, 19,5 мол. % спирта и 3 мол. % хлороформа.

Явление солютропии при пересчете состава на молярные единицы нами обнаружено не было. Горизонтальная конода, соединяющая фигуративные точки растворов с одинаковым молярным содержанием спирта, повидимому, сильно смещена к основанию треугольника, и определенные нами соединительные линии проходят выше нее.

Система вода — изопропиловый спирт — четыреххлористый углерод

Данные по взаимной растворимости этой системы в весовых процентах представлены в табл. 3 и на рис. 7.

В этой системе тоже существует единственная область расслаивания, примыкающая к стороне AB, отвечающей системе вода — четыреххлористый углерод, в которой вещества ограниченно растворимы друг в друге. Форма кривой растворимости такая же, как в системе с дихлорэтаном и хлороформом.

Данные по определению показателя преломления насыщенных растворов, фигуративные точки которых лежат на кривой растворимости, представлены в табл. 3 и на рис. 8.

Таблица 3

Взаимная растворимость в системе вода — изопропиловый спирт — четыреххлористый углерод

Вес. % воды	Вес. % спирта	Вес. %	n_D^{25}	Вес. % воды	Вес. % спирта	Вес. %	n_D^{25}
		100,0	1,4576	46,7	40,9	12,4	1,3703*
0,1	5,4	94,5	1,4473	56,2	37,3	6,5	1,3649
0,5	10,0	89,5	1,4397	63,2	33,3	3,5	1,3610
1,6	15,3	83,1	1,4320	68,6	29,5	1,9	1,3577
2,5	19,5	78,0	1,4260	71,2	27,5	1,3	1,3563
4,0	24,3	71,7	1,4191	78,9	20,7	0,4	1,3503
5,3	28,5	66,2	1,4139	85,0	14,8	0,2	1,3455
7,0	33,0	60,0	1,4083	89,9	10,0	0,1	1,3413
9,7	36,2	54,1	1,4036	94,4	5,5	0,1	1,3371
16,9	42,4	40,7	1,3931	100,0	—	—	1,3325
25,9	44,4	29,7	1,3848	Вода, насыщенная CCl_4			1,3326
32,2	44,1	23,7	1,3795				
37,9	43,6	18,5	1,3757	CCl_4, насыщенный водой			1,4568

* Критическая опалесценция

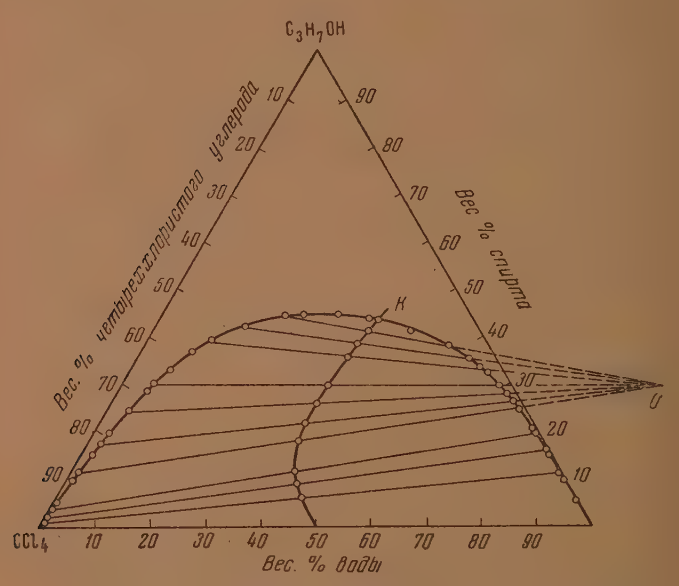


Рис. 7. Кривая растворимости системы вода — изопропиловый спирт—четыреххлористый углерод в весовых процентах

Кривые зависимости показателя преломления насыщенной тройной смеси от содержания одного компонента аналогичны таким же кривым для систем с дихлорэтаном и хлороформом.

Данные по составу сопряженных фаз и их показателям преломления представлены в табл. 4 и в виде кривой распределения на рис. 9.

Из рисунка видно, что и эта система солютропна. При содержании спирта ниже 29,5% он направляется главным образом в водный слой, а выше — в слой органического растворителя.

Положение критической точки определялось методом В. Ф. Алексеева по кривой растворимости. Критический раствор содержит 39,6% воды,

43,2% спирта и 17,2% четыреххлористого углерода. Содержание спирта, найденное по кривой свойства, равно 43,1% (рис. 10).

Кривая растворимости в молярных процентах представлена на рис. 11. Область гетерогенности уменьшается. Вершина кривой и критическая точка смещаются к углу, занятому водой.

Таблица 4

Состав сопряженных растворов в системе вода — изопропиловый спирт — четыреххлористый углерод

Фаза четыреххлористого углерода				Водная фаза			
Вес. % воды	Вес. % спирта	Вес. %	n_D^{25}	Вес. % воды	Вес. % спирта	Вес. %	n_D^{25}
0,0	0,6	99,4	1,4558	88,6	11,3	0,1	1,3423
0,0	1,6	98,4	1,4540	83,9	15,9	0,2	1,3463
0,1	4,0	95,9	1,4498	80,3	19,4	0,3	1,3492
0,8	11,5	87,7	1,4374	74,8	24,4	0,8	1,3535
2,0	17,3	80,7	1,4292	72,4	26,5	1,1	1,3553
3,7	24,0	72,3	1,4197	70,5	28,1	1,4	1,3566
6,0	29,8	64,2	1,4119	68,4	29,6	2,0	1,3579
11,9	38,7	49,3	1,3997	64,7	32,2	3,1	1,3601
16,3	42,0	41,8	1,3939	60,3	35,1	4,6	1,3626
22,4*	44,4*	33,2*		55,3*	37,6*	7,1*	
37,0*	43,7*	19,3*		42,9*	42,2*	14,9*	
Критическая точка				39,6	43,2	17,2	

* Составы этих растворов рассчитаны по Бахману.

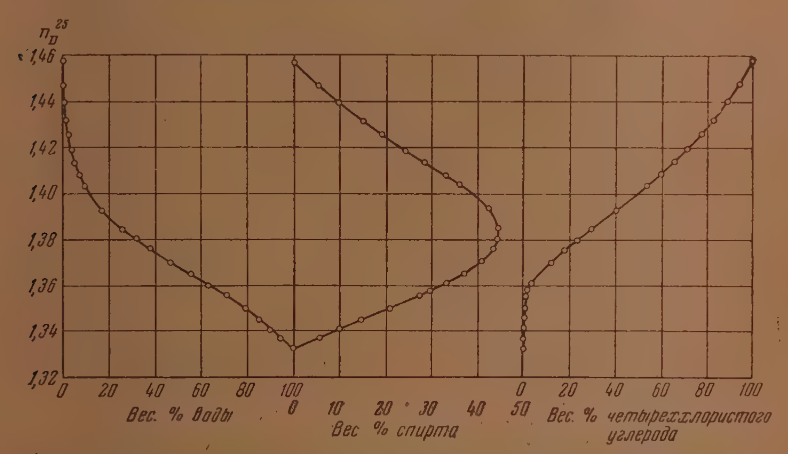


Рис. 8. Кривые зависимости показателя преломления тройной насыщенной смеси от содержания компонентов

Из рисунка видно, что коноды меняют знак наклона, т. е. в этой системе явление солютропии легко выявляется и при пересчете состава на молярные единицы. В системе с четыреххлористым углеродом, хотя горизонтальная конода и смещена к основанию треугольника, но не настолько сильно, как у систем с дихлорэтаном и хлороформом.

Наши данные по системе с четыреххлористым углеродом и данные других авторов по аналогичным системам с изопропиловым спиртом, пересчитанные нами, противоречат утверждению Смита [9], что явление солютропии исчезает при пересчете состава на молярные единицы. Солютропия — изменение избирательности фаз по отношению к распределяемо-

му между ними веществу является свойством системы и не зависит от системы отсчета. Одни или другие методы изображения могут лишь лучше выявить исследуемые свойства. В системах, в состав которых входит вода, обладающая малым молекулярным весом, а органический раство-

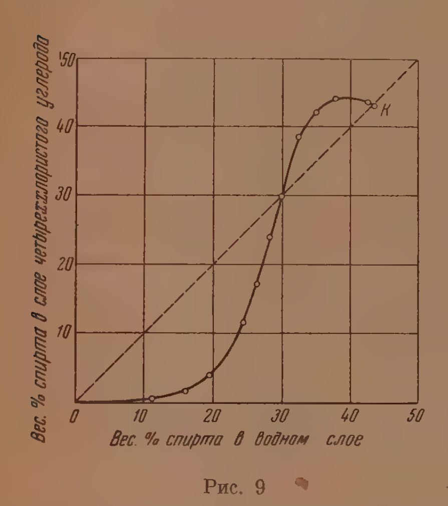


Рис. 9

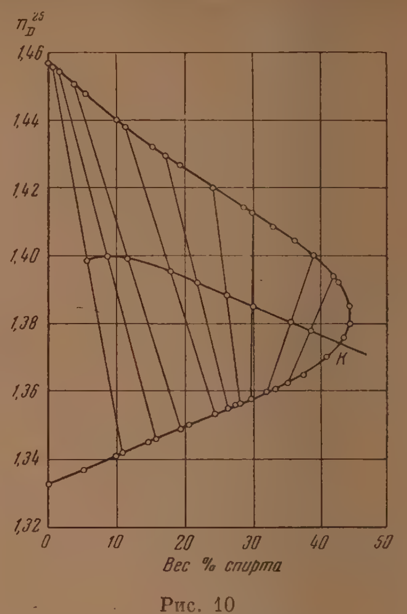


Рис. 10

Рис. 9. Кривая распределения спирта между сопряженными фазами

Рис. 10. Определение критической точки смешиваемости по кривой свойства в системе вода — изопропиловый спирт — четыреххлористый углерод

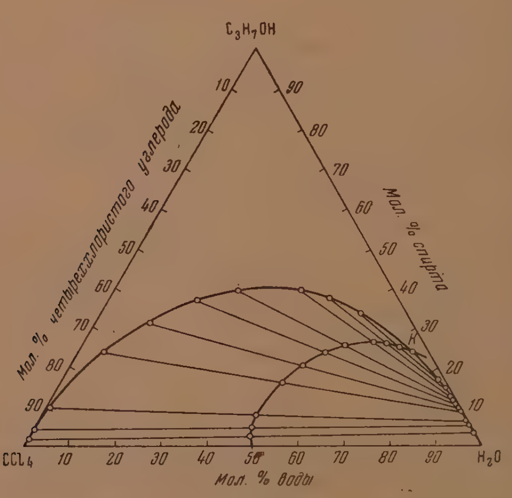


Рис. 11. Кривая растворимости системы вода — изопропиловый спирт—четыреххлористый углерод в молярных процентах

ритель с относительно большим молекулярным весом, явление солютропии яснее выявляется, когда состав выражен в весовых единицах.

ВЫВОДЫ

1. Изучена взаимная растворимость в системах: вода — изопропиловый спирт — хлороформ и вода — изопропиловый спирт — четыреххлористый углерод при 25° С, и построены бинодальные кривые, ограничивающие область гетерогенных растворов от гомогенных.

2. Определены показатели преломления насыщенных растворов, фигуративные точки которых лежат на кривой растворимости при 25° С для двух систем.

3. Определена плотность насыщенных растворов для системы с хлороформом при 25° С.

4. Определен состав ряда сопряженных растворов по их показателю преломления.

5. Методом В. Ф. Алексеева по кривой растворимости и вариантом этого метода, разработанным нами, по кривой свойства определены критические точки смешиваемости изученных систем.

6. Показано, что явление солютропии — обращение избирательности фаз по отношению к распределяемому между ними веществу является свойством системы и не зависит от системы отсчета.

Харьковский научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт

Поступила
29.V.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов и А. К. Франке, Журн. физ. химии, 29, 120, 1955.
2. R. M. Davies, Phil. Mag., 21, 1008, 1936.
3. H. Gorke, E. Koppe, F. Staiger, Ber., 41, 1163, 1908.
4. R. M. Davies, Phil. Mag., 21, 1, 1936.
5. H. Grimm, Zs. phys. Chem. (B) 2, 188, 1929.
6. W. D. Bancroft, Phys. Rev., 3, 21, 1896.
7. В. Ф. Алексеев, Горный журнал, 2, 385, 1885.
8. International Critical Tables, III, 398, 1928.
9. J. C. Smith, V. D. Stibolt, R. V. Day, Ind. Eng. Chem., 43, 190, 1951.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА ГРАФИТОМ

В. И. Архаров, В. Н. Богословский, М. Г. Журавлева и Г. И. Чуфаров

Механизм и кинетика процесса восстановления твердым восстановителем изучены в гораздо меньшей степени, чем восстановление газообразными восстановителями. Между тем этот процесс имеет большое практическое значение, так как углерод является основным восстановительным реагентом в металлургии.

При восстановлении окислов металлов углеродом образуется разделяющий слой из продуктов реакции, и это обстоятельство не препятствует дальнейшему течению процесса. Представление о механизме восстановления посредством диффузии углерода через восстановленный слой [1] не увязывается с кинетикой процесса, на что указывали О. А. Есин и П. В. Гельд [2]. Кроме того, с этой точки зрения, невозможно объяснить восстановление окислов тех металлов, которые не растворяют углерод (Ag, Cu) или образуют слой промежуточного окисла, также не растворяющего углерод (восстановление высших окислов марганца до MnO).

Другой взгляд на механизм процесса восстановления твердым восстановителем был высказан А. А. Байковым [3], М. А. Павловым [4] и И. А. Соколовым [5]. Согласно этому взгляду, процесс восстановления представляется идущим в две стадии:

$$MeO + CO \rightarrow Me + CO_2, \quad (1)$$

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO. \quad (2)$$

Восстановителем в данном случае является окись углерода, непрерывно регенерирующаяся за счет взаимодействия углекислоты с углем. Такой взгляд на механизм восстановления в настоящее время является наиболее распространенным, но он нуждается в дальнейшем углублении, в особенности для объяснения восстановления окислов металлов при низких температурах, когда отдельно взятая реакция взаимодействия углекислоты с углем протекает очень медленно.

Из сказанного следует, что механизм процесса восстановления углеродом нельзя считать достаточно изученным, и для его выяснения необходимы дальнейшие исследования.

В настоящей работе изучалось восстановление искусственно полученных окислов железа графитом при температурах 1000—1150° С.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Материалами для исследования служили: окись железа, полученная прокаливанием при 500° С осажденной гидроокиси, магнитная окись, полученная окислением губчатого железа углекислотой при 800° С, и закись железа, полученная восстановлением Fe_2O_3 при 800° С смесью $CO + CO_2$, по составу близкой к равновесной относительно твердых фаз $Fe \rightleftarrows FeO$. Графит получался дроблением ачесоновских электродов, прокаливался при 1300° и обезгаживался в вакууме при 1100° С.

Тщательно растертая смесь из 1 г окисла и 0,3 г графита помещалась в лодочку и нагревалась в кварцевой трубке, соединенной с высоковакуумным насосом. Обезгаживание смеси производилось при температуре 500°, при которой взаимодействия между окислами железа и углеродом не наблюдается. Опыт проводился следующим образом: на кварцевую трубку с тщательно обезгаженной навеской надвигалась печь, заранее нагретая до заданной температуры опыта. Образующиеся газообразные продукты реакции непрерывно откачивались из реакционного пространства через ловушку, погруженную в жидкий азот для улавливания углекислоты. Во время опыта в реакционном пространстве поддерживался вакуум порядка 10^{-3} мм рт. ст. Через определенные промежутки времени навеска охлаждалась и взвешивалась. По разности между убылью в весе и количеством вымерзшей углекислоты определялось

количество выделившейся при реакции окиси углерода. О скорости реакции судили по количеству кислорода, отнятого от окисла в единицу времени.

Продукты восстановления (твердые фазы) в разных стадиях процесса подвергались рентгеноструктурному исследованию. Определялся их фазовый состав и параметр кристаллической решетки имеющихся фаз. Качественный фазовый анализ проводился по методу Дебая в камерах РКД. Съемка рентгенограмм велась в лучах K — Fe. Присутствие той или иной фазы в образце устанавливалось по наличию линий, свойственных по расчету диффракционным картинам этих фаз. Как обычно, при анализе смесей фаз не всегда выявлялись все линии той или иной фазы, и некоторые линии могли совпадать по положению. Поэтому были установлены характерные линии (критерии) для обнаружения каждой фазы. На большей части диаграмм имелось резкое различие абсолютной интенсивности линий разных фаз, что позволило дать грубо количественную оценку и указать — какая фаза представляет собой основную часть образца, какая является «примесью». Определение параметров решетки производилось по методу Престона. Все прецизионные рентгенограммы получены в одной и той же камере при одной настройке. Таким образом, возможные систематические ошибки исключались при сравнении разных рентгенограмм между собою, и относительные измерения величины параметра разных образцов ими не искажались. Промер положения линий на рентгенограммах Престона производился с погрешностью, не превышающей 0,3 мм, чему соответствует точность в определении параметра решетки порядка 0,008 Å для FeO и 0,0005 Å для Fe_3O_4.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Были проведены опыты по восстановлению искусственно полученных окислов железа FeO, Fe_3O_4 и Fe_2O_3 графитом в температурной области 1000—1150° С.

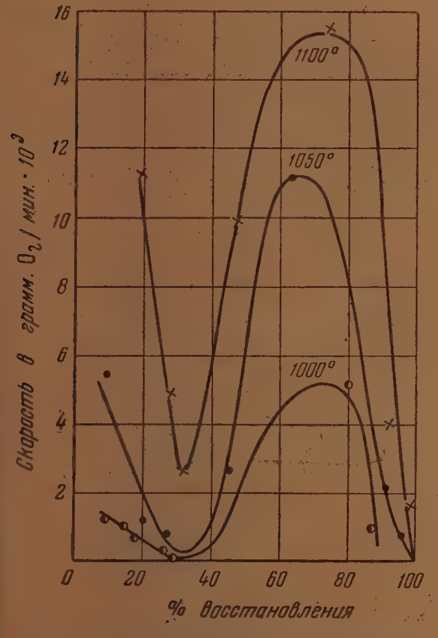


Рис. 1. Восстановление Fe_2O_3 графитом в вакууме при разных температурах

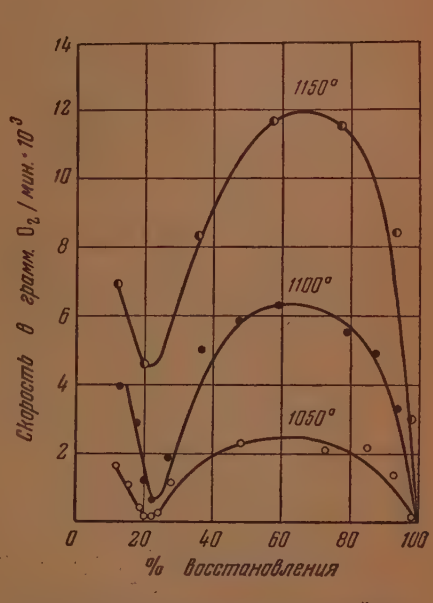


Рис. 2. Восстановление Fe_3O_4 графитом в вакууме при разных температурах

Результаты опытов представлены на рис. 1, 2 и 3, где по оси ординат отложены скорости, выраженные в граммах кислорода, отнятого от окисла в одну минуту, а по оси абсцисс — общее количество отнятого кислорода в процентах к первоначальному, т. е. процент восстановления.

Как видно из рис. 1 и 2, скорость восстановления высших окислов железа Fe_2O_3 и Fe_3O_4 вначале падает с ростом восстановления,

доходит до минимального значения, а затем начинает быстро возрастать и достигает максимума при 60—70% восстановления. Кинетические кривые имеют ярко выраженный минимум, положение которого соответствует для Fe_2O_3 — 33%, а для Fe_3O_4 — 25% восстановления, т. е. фазе FeO. Кинетические кривые, полученные при восстановлении закиси железа, показывают автокаталитический характер восстановления закиси

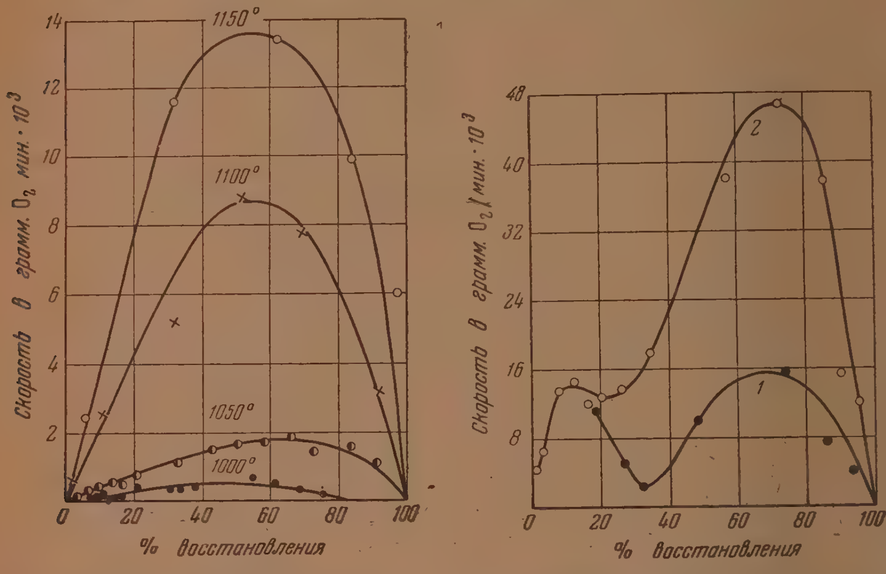


Рис. 3. Восстановление FeO графитом в вакууме при разных температурах

Рис. 4. Восстановление Fe_2O_3 графитом при 1100° (*1* — с постоянной откачкой и *2* — без откачки)

железа графитом в вакууме. Кажущиеся энергии активации, вычисленные из кинетических кривых, колеблются в пределах от 55 000 до 60 000 кал / моль для всех стадий восстановления.

В тех случаях, когда газообразные продукты реакции не откачивались, а накапливались по мере выделения в реакционном пространстве, скорость восстановления была выше (рис. 4, 5, 6), что указывает на влияние газовой фазы при восстановлении окислов железа графитом.

По полученным нами данным газовая фаза при восстановлении высших окислов железа состоит из CO и CO_2. При восстановлении Fe_2O_3 газообразные продукты реакции вначале более богаты углекислотой, содержание которой составляет 98%, но по мере восстановления процент CO_2 снижается и к 33% восстановления, когда остается фаза FeO, газовая фаза почти целиком состоит из CO. При восстановлении магнитной окиси железа содержание углекислоты в газовой фазе составляет вначале 80%, затем также уменьшается по мере восстановления, и после 25% восстановления в газовой фазе присутствует только окись углерода. При восстановлении FeO газообразным продуктом реакции является только CO.

Твердые продукты восстановления Fe_2O_3 на разных стадиях от 4 до 60% восстановления исследовались рентгенографически. Образец, восстановленный до 4,3%, в основном состоял из Fe_2O_3 с примесью Fe_3O_4. При 9% восстановления выявляется одна фаза Fe_3O_4. Начиная с 10,8% восстановления, твердая фаза содержит, наряду с преобладающим количеством Fe_3O_4, также и примесь FeO. При 20,5% восстановления количества

обеих этих фаз примерно одинаковы. В интервале 20,5—27% восстановления эти две фазы сосуществуют с количественным преобладанием FeO. В интервале 27—30,5% в твердой фазе обнаруживается лишь FeO. При 33,3% восстановления впервые замечается, наряду с преобладающим количеством FeO, также и металлическое железо. Далее растет количество Fe за счет FeO, и при 60% восстановления количества этих двух фаз приблизительно выравниваются. До 33,3% восстановления, т. е. до минимума, металлическое железо не обнаружено.

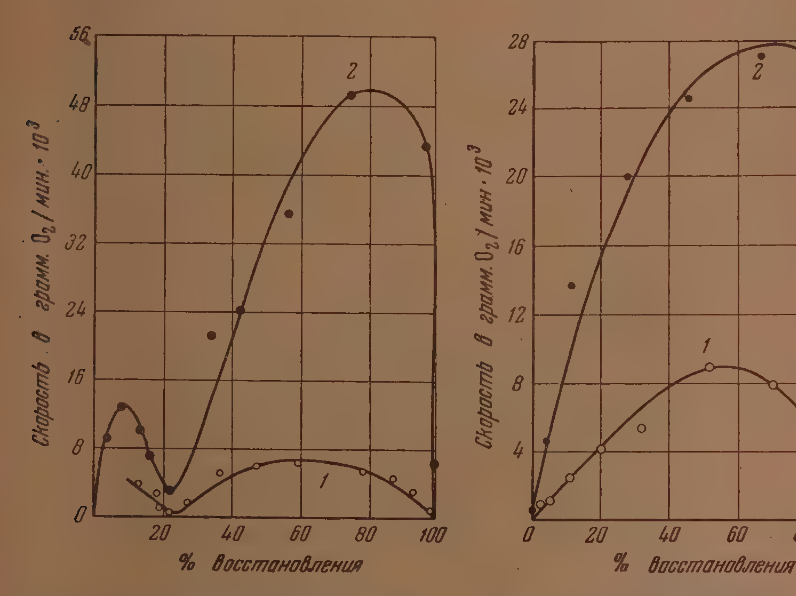


Рис. 5. Восстановление Fe_3O_4 графитом при 1100° (*1* — с постоянной откачкой и *2* — без откачки)

Рис. 6. Восстановление FeO графитом при 1100° (*1* — с постоянной откачкой и *2* — без откачки)

Во всех образцах, в которых имелось достаточно большое количество Fe_3O_4, чтобы можно было произвести измерение параметра решетки этой фазы, он оказался, в пределах погрешности измерений, одинаковым и равным величине 8,8765 Å. В отличие от этого параметр решетки FeO существенно менялся в зависимости от степени восстановления. Результаты определений параметра решетки FeO представлены на рис. 7. Параметр решетки FeO остается на низком и приблизительно одинаковом уровне (4,280 Å) при степени восстановления до 28%, когда в составе образца перестает выявляться магнетит. С дальнейшим повышением степени восстановления параметр решетки FeO растет, достигая наибольшего значения 4,301 Å при 33,3%, когда появляется металлическая фаза, далее параметр FeO остается приблизительно на одном уровне.

Абсолютные значения параметра решетки FeO согласуются с литературными данными [6] и, в соответствии с ними, можно полагать, что в первом интервале изменения степени восстановления решетка фазы FeO имеет максимальное число вакантных узлов, которые в комплектной, т. е. стехиометрической, решетке должны были бы содержать ионы железа, а в последнем интервале — решетка фазы наиболее укомплектована ионами железа и не содержит вакантных узлов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать некоторые заключения о механизме реакции восстановления окислов железа графитом.

Восстановление окислов железа углеродом осуществляется посредством газообразной окиси углерода, образующейся как продукт взаимодействия CO_2 с углем. Экспериментальным подтверждением такого представления является тот факт, что скорость реакции в присутствии углекислоты больше, чем в вакууме. Кажущиеся энергии активации для разных окислов железа при восстановлении их графитом мало различаются между собой и близки к энергии активации реакции газификации угля. Такое совпадение становится понятным, если принять во внимание, что реакция взаимодействия CO_2 с углем по данным П. В. Гельд, В. Г. Власова и Н. Н. Серебренникова [7] является наиболее медленной стадией процесса восстановления.

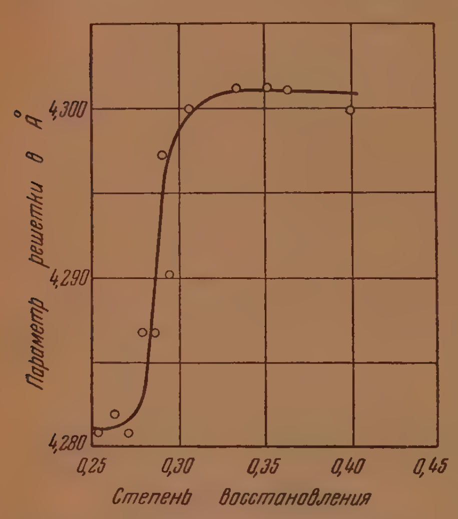


Рис. 7. Зависимость параметра решетки вюстита от степени восстановления в %

Объяснение протекания реакции в начале восстановления в вакууме, когда газовая фаза имеет очень низкое давление и в ней практически отсутствует окись углерода, следует искать в представлении о существовании на поверхности угля углерод-кислородных комплексов. При разрушении этих соединений образуются молекулы CO и CO_2, которые необходимы для начала реакции.

Реакция восстановления протекает на поверхности раздела твердых фаз в микропорах, где давление газа может существенно превышать давление, измеряемое манометром в окружающем пространстве, что и обуславливает, повидимому, те значительные скорости процесса восстановления, которые наблюдаются в вакууме. Этим обстоятельством объясняется и необходимость тесного контакта между окислом и углеродом для протекания реакции восстановления.

Хотя восстановление окислов железа графитом в принципе аналогично восстановлению газообразным восстановителем, однако этот процесс имеет свои характерные особенности.

Реакция восстановления начинается на внешней поверхности кристалла оксидной фазы в наиболее выгодных в энергетическом отношении местах. Ионы кислорода, находящиеся в узлах кристаллической решетки, в наружном ее слое, взаимодействуют с молекулами восстановителя, адсорбированными на этом слое. В результате возникающих при этом искажений в поверхностном слое кристалла происходит перестройка решетки с образованием «островка» новой фазы. В дальнейшем восстановление продолжается путем реакционной диффузии через решетку низшего окисла. Необходимо учитывать, что ни диффузия атомов углерода, ни (тем менее) молекул CO в толщу кристаллической решетки окислов железа практически не имеет места, как и диффузия ионов кислорода наружу через решетку окислов. Этот процесс, как и процесс окисления железа [8], в основном определяется диффузией ионов железа через решетку окислов. Нужно учесть также, что в решетках окислов железа возможно образование дырок — вакантных узлов, в которых при стехио-

метрическом составе фазы должны иметься железные ионы. Это обуславливает повышенную диффузионную подвижность железных ионов в решетках окислов. Наконец, нужно иметь в виду, что перестройка решеток фаз при восстановлении окислов происходит с соблюдением принципа ориентационных и размерных соответствий [9], поэтому в сочленении слоев разных фаз имеются переходные зоны с минимальными упругими искажениями решетки, величина которых зависит от различия в удельных объемах и кристаллографических параметрах сочленяющихся фаз.

Восстановление окислов железа твердым углеродом в вакууме протекает при высоких температурах (выше 1000°), когда диффузия атомов железа в кристаллической решетке значительна и ее скорость соизмерима со скоростью реакции отнятия кислорода, которая мала вследствие малого давления газовой фазы. Поэтому диффузия железа, играющая основную роль при кристаллохимическом превращении, влияет на кинетическую картину процесса восстановления.

На основе экспериментальных данных, с учетом вышеуказанных обстоятельств, можно следующим образом описать механизм кристаллохимического превращения при восстановлении окислов железа твердым углеродом. Наиболее четко картина этого механизма выяснена для той стадии, когда с восстановителем начинает непосредственно взаимодействовать кристаллическая решетка Fe_3O_4.

При восстановлении Fe_3O_4 на поверхности его возникает фаза вюстита. При дальнейшем восстановлении в поверхностном слое решетки вюстита постоянно создается высокая концентрация железа, решетка вюстита близка к стехиометрической комплексности, «концентрация дырок» минимальная. С другой стороны, на границе вюстита с магнетитом постоянно идет процесс перехода ионов железа из решетки вюстита в решетку магнетита, которая при этом перестраивается в вюститную с минимальной концентрацией железа. Можно полагать, что этот переход существенно облегчен наличием на этой границе ориентированного сочленения решеток Fe_3O_4 и FeO и что здесь не происходит задержки ионов железа. В таких условиях устанавливается поток диффузии ионов железа через вюстит к границе с магнетитом, причем слой вюстита наращивается на этой границе за счет магнетита. Вследствие большой скорости диффузии градиент концентрации успевает почти полностью выравниться, поэтому во всей толще вюстита, за исключением тонкой наружной зоны, имеется практически одинаковый и притом малый параметр решетки.

На поверхности вюстита не успевает образоваться столь большой избыток железа, чтобы могла возникнуть решетка металлической фазы. Когда внутри твердой частицы заканчивается перестройка магнетита в вюстит, продолжающий возникать на наружной поверхности избыток железных ионов, диффундируя вглубь, начинает повышать концентрацию железа во всем слое вюстита, заполняя дырки в его решетке. Параметр начинает возрастать, причем для всей толщи он попрежнему имеет практически одинаковое значение. Эта стадия процесса заканчивается, когда во всей толще слоя вюстита концентрация железа и величина параметра решетки достигнут наибольшего возможного значения. Минимум на кинетической кривой связан с тем, что избыточным ионам железа диффундировать больше некуда, а возникновение зародышей металлической фазы затруднено необходимостью большого уменьшения удельного объема для такого зарождения.

Однако как только это энергетическое затруднение будет пройдено и возникнут «островки» металлической фазы на поверхности вюстита, процесс начинает автокаталитически ускоряться. Благодаря наличию сжимающих напряжений в слое решетки вюстита, прилегающем к решетке железа, с которой он ориентационно связан [10], возникает своего рода поверхностная восходящая диффузия, благодаря которой зоны кислорода удаляются из зоны сочленения FeO/Fe, вдоль этой зоны — в боко-

вых направлениях на периферию кристаллика железа, где имеется восстановитель, воспринимающий их. Эта диффузия идет ускоренно благодаря тому, что она идет по границе раздела двух кристаллов разных фаз, где диффузия облегчена. Остающиеся железные ионы пристраиваются к решетке железа, наращивая ее снизу. Таким образом кристалл железа растет в глубь вюстита. Кроме того, «островок» имеет возможность разрастаться вширь путем присоединения ионов железа, диффундирующих вдоль открытой поверхности вюстита из участков, где ионы кислорода отнимаются восстановителем. Наряду с этим на открытой поверхности вюстита могут возникать новые зародыши металлической фазы, что также обуславливает возрастание скорости восстановления. По мере восстановления открытая поверхность решетки вюстита понижается и оказывается постоянно на уровне сочления с решеткой кристалликов железа. Между «островками» железа образуются впадины, глубина которых растет, что затрудняет подвод восстановителя и удаление газообразных продуктов реакции. Наряду с этим сокращается и общая площадь открытой поверхности вюстита. Благодаря действию этих факторов, после некоторого возрастания скорости восстановления, наступает замедление, и скорость начинает падать до полной остановки при исчерпании всего вюстита.

Повидимому, и в начальной стадии восстановления, когда на частице α-Fe_2O_3 возникает слой магнетита, механизм процесса, в основном, аналогичен описанному. Отнятие кислорода восстановителем от наружного слоя кристаллика α-окиси вызывает перестройку решетки в γ-модификацию, т. е. шпинельную решетку с некоторой концентрацией вакантных железных узлов; далее оно создает на самой поверхности шпинельного слоя максимальную концентрацию железа (минимум дырок) и градиент концентрации железа по толщине шпинельного слоя. Железные ионы диффундируя вглубь, проходят через ориентированное сочленение в α-решетку, которая послойно перестраивается при этом в шпинельную, наращивая слой магнетита. Однако после полного исчезновения остатка α-окиси внутри частицы и выравнивании концентрации по всей толщине, не происходит ускорения восстановления, которое наблюдалось после полной перестройки магнетита в вюстит. Причину этого надо усматривать в том, что перестройка $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ осуществляется значительно легче, чем перестройка $FeO \rightarrow \gamma Fe$ ввиду сравнительно малых изменений удельного объема в первом случае. Эта легкость перестройки позволяет ей происходить практически сразу по всей наружной поверхности с образованием сплошного слоя вюстита, а не «островками». Существенно также, что возникающий в этой стадии слой вюстита пропускает сквозь себя железные ионы к нижележащему магнетиту, в отличие от стадии, в которой на вюстите возникает слой металла, экранирующий собой нижележащий окисел (вюстит). Все это приводит к тому, что на кинетической кривой в этой области (11 %) восстановления) минимум не проявляется.

При восстановлении газообразными восстановителями вследствие значительного давления газа реакция идет с большой скоростью, избыток ионов железа в наружном слое решетки окисла не успевает снижаться путем диффузии вглубь, и становится возможным возникновение зародышей новой фазы вплоть до металлического железа, когда внутри частицы еще не исчезли высшие окислы. Механизм, описанный выше, здесь скрыт тем обстоятельством, что одновременно происходят перекрывающиеся во времени разные его стадии.

ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование процессов восстановления искусственно полученных окислов железа графитом в интервале температур 1000—1150°С.

2. Восстановление окислов твердым восстановителем протекает за

счет газообразной окиси углерода, образующейся в результате взаимодействия CO_2 с углем.

3. Рентгеноструктурное исследование твердой фазы показало, что при восстановлении окислов железа графитом большую роль играют кристаллохимические превращения. Диффузия атомов железа, которая при высоких температурах становится соизмеримой со скоростью реакции восстановления, обуславливает ступенчатый характер восстановления высших окислов железа до FeO.

4. Наиболее трудным этапом восстановления является процесс зарождения кристаллов железа, связанный с возникновением значительных искажений решеток в сочленении FeO/Fe из-за больших изменений удельного объема при этом.

5. Дальнейший процесс восстановления развивается ускоренно благодаря восходящей диффузии (вытеснению) ионов кислорода из зоны сочленения решеток FeO/Fe, обусловленной наличием в этой зоне сжимающих напряжений, а также из-за развития участков сочленения и возникновения новых кристалликов железа.

Уральский филиал Академии наук СССР
Институт химии и металлургии
Свердловск

Поступила
29. V. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Baukloh, R. Durrer, Stahl u. Eisen, 54, 673, 1934.
2. О. А. Есин и П. В. Гельд, Успехи химии, 18, 658, 1949.
3. А. А Байков, Металлург, 8, 5, 1925.
4. М. А. Павлов, Металлургия чугуна, ч. II, ГОНТИ, 1945.
5. И. А. Соколов, Доменный процесс, ГОНТИ, 1938.
6. E. R. Jette a. F. Foote, Journ. Chem. Phys., 1, 29, 1933.
7. П. В. Гельд, В. Г. Власов и Н. Н. Серебренников. Журн. прикл. химии, 25, 121, 1952.
8. В. И. Архаров, Окисление металлов при высоких температурах, Металлургиздат, 1945.
9. П. Д. Данков, Н. А. Шишаков, Изв. АН СССР, сер. хим. № 5—6, 1225, 1938.
10. Н Буйнов, А. Комар. М. Журавлева и Г. Чуфаров, ДАН, 22. 27, 1939; Журн. техн. физики, 9, 1649, 1939.

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ МЕДИ В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

Г. С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев и Е. В. Ржевская

Исследование электродных потенциалов монокристаллов меди в фосфорной кислоте имеет прямое и ближайшее отношение к изучению механизма электролитической полировки металлов. Оно исходит из того теоретического представления, которое связывает механизм и результат электролитической полировки с кристаллической структурой металла [1].

Хотя в литературе давно уже обсуждается проблема связи электродных потенциалов металлов с кристаллографическим направлением [2], однако многие вопросы не нашли еще положительного решения. К числу их относится вопрос об электродных потенциалах монокристаллов меди. Выбор фосфорной кислоты в качестве электролита определяется ее значением для процесса электролитической полировки металлов.

Исследование электродных потенциалов монокристаллов меди уже проводилось [3]. Но имеющихся результатов оказалось еще недостаточно для обоснованных и однозначных выводов. Высказаны также предположения [4] о возможных общих причинах имеющихся расхождений в результатах отдельных исследований. Все эти обстоятельства требовали накопления экспериментального материала и возможного обобщения его в свете имеющихся теоретических представлений, в том числе и в связи с данными о механизме электролитической полировки металлов.

Эта задача и была поставлена в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выращивание монокристаллов меди

Монокристаллы меди выращивались по методу кристаллизации из расплава [5]. Медь марки М-1 в виде прутка диаметром 5 — 6 мм и длиной 50 мм помещалась в тигель, изготовленный из дугового угольного электрода. Тигель с образцом помещался в сосуд из жароупорной стали, из которого откачивался воздух до остаточного давления 0,1—0,2 мм рт. ст. Сосуд загружался в тигельную электропечь, нагретую до 1150°.

Рабочее пространство печи представляет собой шамотный цилиндр диаметром 50 мм и длиной 500 мм с открытой нагревательной спиралью из сплава № 2. Верхняя и нижняя половины печи имели самостоятельное электропитание, что давало возможность раздельно регулировать их охлаждение. Пользуясь такой установкой, можно было обеспечить постепенное затвердевание расплавленного металла, причем кристаллизация начиналась у дна тигля. Весь цикл выращивания монокристалла длился 6 — 8 час.

Определение ориентации монокристаллов

Для определения ориентации кристаллографических плоскостей в медных монокристаллах были применены два метода: химическое травление с последующим определением максимального блеска [6] и рентгенографическое исследование [7]. В обоих случаях монокристалл предварительно осторожно шлифовался и электрохимически полировался в растворе фосфорной кислоты.

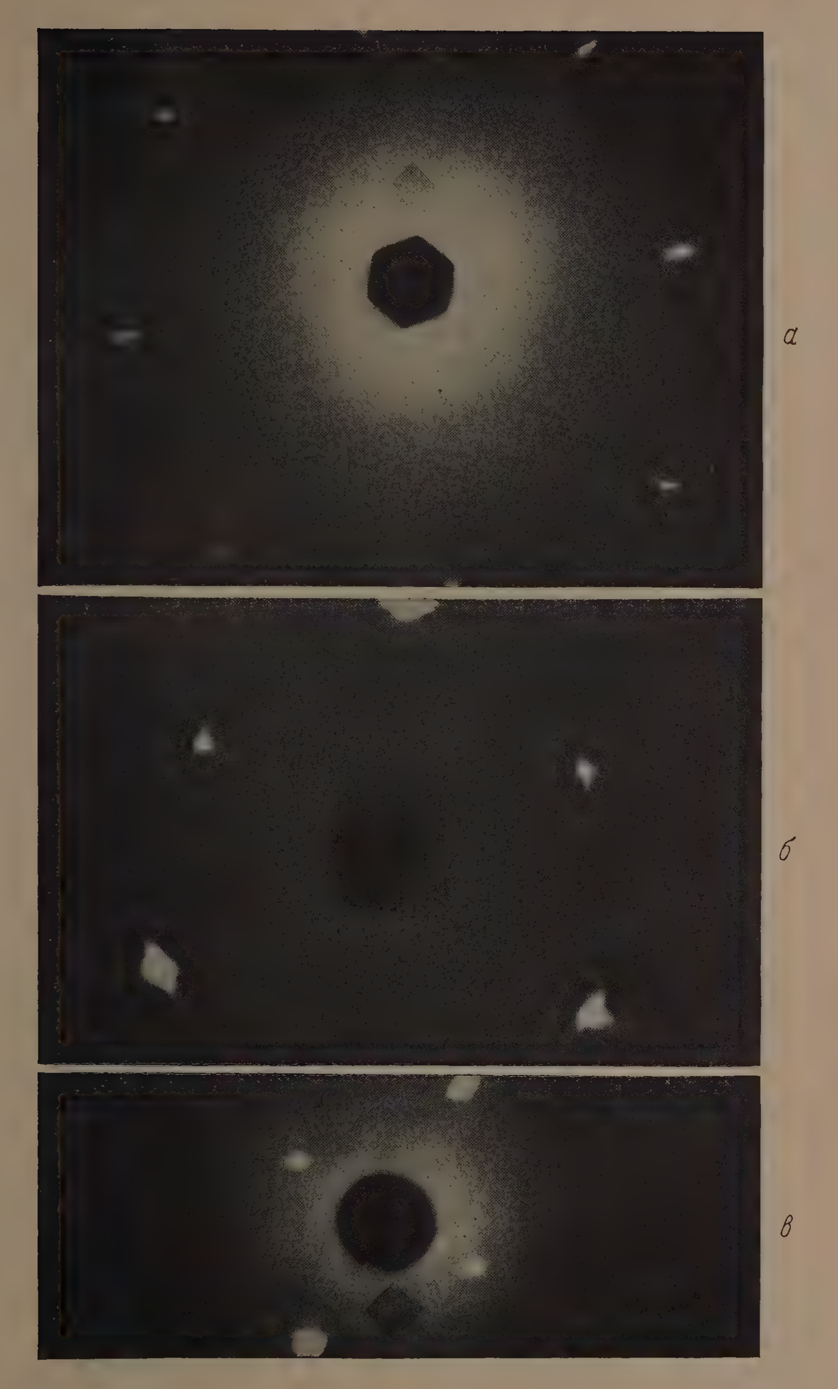


Рис. 1. Рентгенограммы плоскости: *а* — куба, *б* — октаэдра, *в* — ромбододекаэдра

При химическом травлении после электрополировки монокристалл обрабатывался в течение 3 мин. в растворе следующего состава: хлорной меди — 40 г, соляной кислоты (уд. в. 1,19) — 1 л. Этим реактивом выявляются плоскости куба. Для выявления плоскостей октаэдра применялся аммиачный раствор персульфата аммония следующего состава: персульфата аммония — 100 г; аммиака 25 % — 350 г; воды — 1 л.

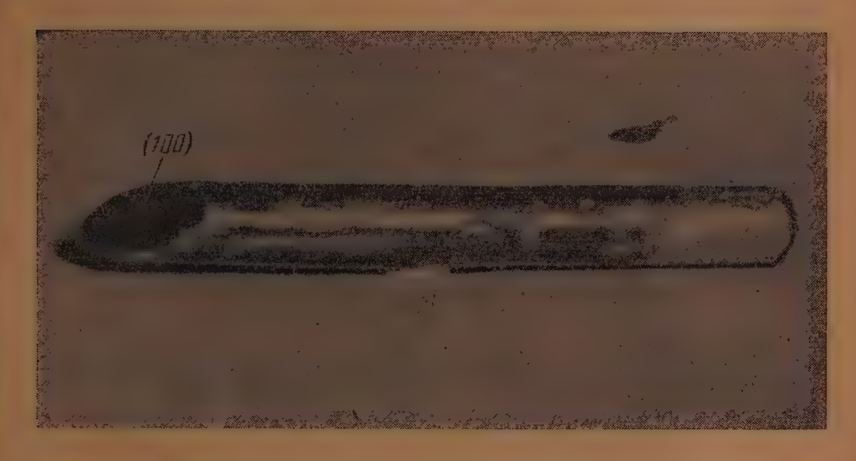


Рис. 2. Положение плоскости куба в медном монокристалле

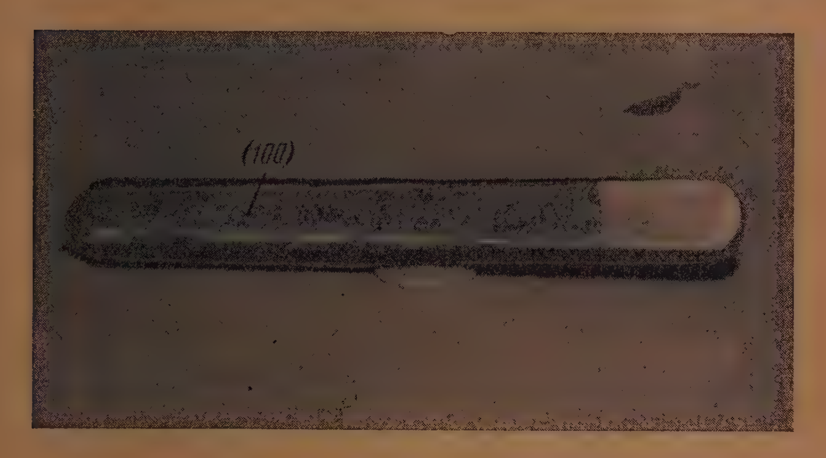


Рис. 3. Положение плоскости куба в медном монокристалле

Положение плоскостей (100) и (111) определялось после травления по эффекту максимального блеска. Положение плоскости (110) определялось путем расчета. Описанным методом удавалось определять положение плоскостей (100) и (111) с точностью до 5 — 8°. Более точное определение ориентации монокристалла производилось рентгенографическим исследованием, методом обратной съемки. Типичные рентгенограммы для плоскостей (100), (111) и (110) представлены на рис. 1.

После определения ориентировки кристаллографических плоскостей монокристалл распиливался ювелирной пилкой так, чтобы плоскость спила совпадала с изучаемой плоскостью монокристалла. Специально проведенным рентгенографическим исследованием было установлено, что

положение какой-либо кристаллографической плоскости по длине монокристаллического образца остается неизменным.

Следует отметить, что ориентация различных монокристаллов меди, выращенных практически в одинаковых условиях, бывает различной. Это, очевидно, объясняется влиянием целого ряда факторов, которые трудно поддаются учету. К их числу относится прежде всего скорость охлаждения при начале кристаллизации, с чем связана ориентация образующегося зародыша. В большинстве случаев в цилиндрических монокристаллах меди возникала такая ориентация, при которой плоскость куба устанавливалась по отношению к окиси монокристалла под углом от 35 до 45° (рис. 2). Кроме того, были получены монокристаллы, в которых две противоположные плоскости куба были расположены по отношению к оси цилиндрического монокристалла под углом ~5° (рис. 3). Другие плоскости куба располагались по отношению к той же оси под углом ~45°. В некоторых случаях возникали и другие ориентации, но они встречались как исключение.

Статические и динамические потенциалы

Потенциалы измерялись компенсационным методом при помощи высокоомного потенциометра типа ППТВ. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод. Плоскость монокристалла, потенциал которой должен измеряться, тщательно шлифовалась, а затем электролитически полировалась в фосфорной кислоте уд. в. 1,5 при плотности тока 50 А/дм² в течение 5 мин. Вся остальная поверхность монокристалла изолировалась бакелитовым лаком.

Электролитом служила фосфорная кислота уд. в. 1,53. Потенциалы измерялись через различные промежутки времени после погружения образца в электролит. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Статические потенциалы различных плоскостей монокристалла меди в фосфорной кислоте уд. в. 1,53

Время от начала погружения образца в электролит в минутах	Потенциалы в вольтах на плоскостях		
	(100)	(111)	(110)
3	0,3415	0,3374	0,3540
5	0,3410	0,3377	0,3520
10	0,3414	0,3380	0,3494
15	0,3414	0,3400	0,3480
30	0,3428	0,3419	0,3470
40	0,3434	0,3429	0,3460
50	0,3441	0,3436	0,3460
60	0,3446	0,3448	0,3460
90	0,3461	—	0,3475
150	0,3448	0,3467	0,3513
160	—	0,3498	0,3516
180	0,3493	0,3502	0,3516
270	0,3515	0,3515	0,3517

Как показывают приведенные результаты, потенциалы различных плоскостей монокристалла меди существенно различаются между собой, и все они имеют тенденцию изменяться со временем пребывания в электролите. При этом потенциалы плоскостей куба и октаэдра становятся более положительными, а потенциал плоскости ромбододекаэдра в тех же условиях, наоборот, становится более электроотрицательным. Через 5 мин. после погружения образца в электролит потенциал плоскости ромбододекаэдра положительнее потенциала плоскостей куба и октаэдра соответственно на 11 и 14 mV, а потенциал плоскости куба положительнее потенциала плоскости октаэдра на 3 mV. С увеличением времени пребывания монокристалла в кислоте это различие в потенциалах постепенно уменьшается и через 270 мин. практически исчезает.

Существенное изменение в соотношение потенциалов различных плоскостей монокристалла меди вносит анодная поляризация. Данные по изменению потенциалов плоскостей куба, октаэдра и ромбододекаэдра при плотности тока 1,85 А/дм², когда становится возможной электрополировка без газовыделения, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Динамические потенциалы различных плоскостей монокристалла меди в фосфорной кислоте уд. в. 1,53, в зависимости от продолжительности электролиза

Время с начала электролиза в минутах	Динамические потенциалы в вольтах на плоскостях		
	(100)	(111)	(110)
1	0,456	0,464	0,467
3	Осцилляторный процесс		
5	1,050	1,084	1,108
9	1,049	1,089	1,133
11	1,050	1,089	1,136
15	1,044	1,090	1,139
20	1,043	1,090	1,141
25	1,033	1,086	1,147
30	1,036	1,086	1,147
35	1,049	—	1,142

Через одну минуту после включения тока поляризации потенциалы указанных плоскостей различаются мало. Потенциал плоскости ромбододекаэдра положительнее потенциала плоскостей куба и октаэдра соответственно на 11 и 3 mV. Через 1—1,5 мин. начинается так называемый осцилляторный процесс, т. е. периодическое изменение силы тока и напряжения, а через 5 мин. имеет место скачёк потенциала. Дальнейшее увеличение продолжительности электролиза не приводит к существенному изменению анодного потенциала. После скачка потенциала плоскость ромбододекаэдра становится положительнее плоскостей куба и октаэдра приблизительно на 100 и 50 mV.

Таблица 3

Динамические потенциалы различных плотностей монокристалла меди в фосфорной кислоте уд. в. 1,53 при разных плоскостях тока

Плотность тока в А/дм²	Динамические потенциалы в вольтах на плоскости		
	(100)	(111)	(110)
0,5	0,421	0,417	0,422
1,0	0,431	0,430	0,442
1,5	0,444	0,451	0,820
2,0	1,070	1,200	1,280
2,5	1,290	1,779	1,941
3,0	1,787	1,930	1,977
3,5	1,925	1,955	2,008
4,0	1,956	1,985	2,034
4,5	1,977	2,006	2,059
5,0	1,996	2,020	2,070
10,0	2,159	2,196	2,278
20,0	2,590	2,630	2,690
30,0	2,810	2,900	2,990
40,0	3,090	3,236	3,322
50,0	3,370	3,542	3,710

В табл. 3. представлены результаты измерения динамических потенциалов различных плоскостей монокристалла меди при различных плотностях тока. Измерение потенциалов производилось через 7 мин. после включения поляризующего тока.

Как показывают приведенные результаты, при всех плотностях тока потенциал плоскости ромбододекаэдра положительнее потенциала плоскостей октаэдра и куба. При плотности тока 50 А/дм² эта разница в потенциалах достигает 168 mV для плоскостей ромбододекаэдра и октаэдра и 340 mV для плоскостей ромбододекаэдра и куба.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты, как нам кажется, достаточно убедительно говорят о зависимости электродного потенциала металла от кристаллографического направления. Электродные потенциалы плоскостей куба

октаэдра и ромбододекаэдра монокристалла меди в фосфорной кислоте существенно различны, хотя эта разница в потенциалах постепенно и уменьшается с увеличением продолжительности пребывания образца в кислоте, а через 270 мин. потенциалы всех плоскостей становятся одинаковыми.

Такие изменения в потенциалах различных плоскостей монокристалла, очевидно, объясняются тем, что сразу же после погружения образца в кислоту он начинает постепенно растравливаться. В итоге, независимо от того, какая из плоскостей монокристалла находилась в контакте с кислотой первоначально, после начала травления эта плоскость может оказаться выполненной самыми различными кристаллическими элементами, следствием чего и является постепенное выравнивание потенциалов. Подобное же выравнивание отмечается и для других свойств, отчетливо связанных с кристаллографическим направлением [8].

Анодная поляризация приводит к существенному изменению в соотношении потенциалов различных плоскостей. В широком интервале плотностей тока потенциал плоскости ромбододекаэдра всегда остается положительнее потенциалов плоскостей куба и октаэдра, а потенциал плоскости октаэдра становится положительнее потенциала плоскости куба.

Таким образом, общей закономерностью для всех изученных нами случаев поведения монокристаллов меди в фосфорной кислоте является то, что потенциал плоскости ромбододекаэдра всегда положительнее потенциалов плоскостей куба и октаэдра. Аналогичная закономерность уже отмечалась нами при изучении анодного растворения поликристаллической текстурированной меди в фосфорной кислоте [9]. Потенциал холоднокатанной меди после анодной обработки оказывается более положительным, чем до обработки. Это объяснено нами тем, что холодная прокатка меди приводит к образованию такой текстуры, при которой поверхность оказывается выполненной преимущественно плоскостями ромбододекаэдра.

В силу каких причин потенциал плоскости ромбододекаэдра положительнее потенциала плоскостей куба и октаэдра? Нам представляется рациональным объяснить эту закономерность как результат взаимного влияния ион-атомов в кристаллической решетке и таким образом рассматривать ее как частный случай проявления общей закономерности химического строения.

Ион-атомы, участвующие в обмене и определяющие потенциал металла в электролите, связаны прежде всего с окружающими их ближайшими соседями как непосредственно на поверхности металла, так и на известной глубине.

Работа выхода ион-атома наряду с другими факторами определяется и межатомным расстоянием, повышаясь с его уменьшением. Если сравнить межатомные расстояния в кубической гранецентрированной решетке меди, то окажется, что для всех трех плоскостей: куба, октаэдра и ромбододекаэдра, наименьшим будет расстояние в направлении ромбододекаэдра, и, следовательно, с какой бы плоскостью монокристалла мы ни имели дело, определяющие связь межатомные расстояния в ней остаются одинаковыми; следовательно, одинаковыми, казалось бы, должны быть и их потенциалы. Но если мы учтем при этом плотность заполнения соответствующих плоскостей ион-атомами, то должны будем признать, что наиболее положительным потенциалом должна обладать плоскость октаэдра, как наиболее плотно упакованная, далее плоскость ромбододекаэдра, и наиболее отрицательный потенциал должен быть у плоскости куба.

Если мы учтем далее взаимное влияние ион-атомов кристаллической решетки в целом, то внесем еще некоторые существенные уточнения. В кубической гранецентрированной решетке монокристаллов меди взаимное влияние ион-атомов осуществляется не только в соответствующей плоскости, но и на определенных от нее расстояниях в глубину образца.

Как видно из данных, приведенных на рис. 4, в монокристалле меди, ориентированном на поверхности плоскостью куба (*а*), во взаимодействии будут находиться не только ион-атомы, расположенные в направлении [100], но и в направлении [200], с уменьшенным вдвое межатомным расстоянием. В монокристалле, ориентированном на поверхности плоскостью октаэдра (*б*), во взаимодействии будут находиться только ион-атомы, расположенные в направлении [111]. Никаких других направлений с уменьшенным расстоянием здесь нет.

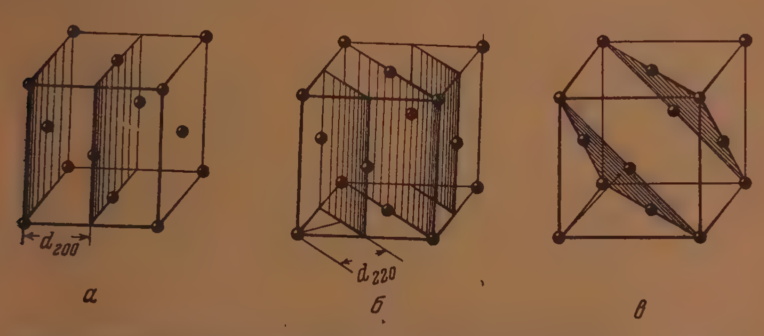


Рис. 4. Межплоскостные расстояния в кубической решетке: $а — d_{200} = a/2$; $б — d_{220} = a\sqrt{2}/4$; $в — d_{111} = a\sqrt{3}/3$

Наибольшее взаимодействие ион-атомов будет, очевидно, в монокристалле, ориентированном на поверхности плоскостью ромбододекаэдра (*в*). Здесь к взаимодействию в направлении [110] добавляется еще взаимодействие в направлении [220] с уменьшенным вдвое межатомным расстоянием.

Изложенная схема взаимодействия ион-атомов в кристаллической решетке наряду с данными о плотности заполнения отдельных плоскостей и должна, очевидно, лежать в основе установленной нами закономерности изменения потенциала с кристаллографическим направлением в монокристаллах меди.

Для дополнительного объяснения повышенных положительных значений электродного потенциала монокристаллов меди в направлении ромбододекаэдра следует также использовать данные о распределении электронной плотности в этих монокристаллах. Как следует из данных, полученных Н. В. Агеевым, Д. А. Агеевой [10], в направлении ромбододекаэдра имеется мостик электронной плотности, обуславливающий дополнительную связь ион-атомов в этом направлении. Очевидно, что наличие этой связи не может не сказаться на величине электродного потенциала и именно в том направлении, в каком это установлено нами экспериментально.

Б. М. Ровинским [11] также установлено, что в пространстве между ион-атомами в решетке холоднодеформированной меди в направлении ближайших соседей обнаруживается заметное повышение электронной плотности. Так, для направления ромбододекаэдра относительное повышение электронной плотности достигает 17%. Как справедливо указывает Б. М. Ровинский, повышение электронной плотности в пространстве между ион-атомами свидетельствует о некотором ослаблении характера металлической связи в решетке. Это изменение связи в результате пластической деформации и приводит, очевидно, к изменению такого важного свойства, каким является величина электродного потенциала. В связи с возникновением дополнительной атомной связи между ближайшими соседями работа выхода ион-атомов повышается, и потенциал делается более положительным.

Изложенные представления позволяют рационально объяснить хорошо известные факты влияния текстурирования на процесс электролитической полировки меди. Очевидно, в этих условиях электрохимическая однородность обрабатываемой поверхности повышается за счет выполнения ее однородными плоскостями ромбододекаэдра, и процесс электролитической полировки может осуществляться в более широком диапазоне условий его проведения.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что как статические, так и, особенно, динамические потенциалы плоскостей куба, октаэдра и ромбододекаэдра для монокристалла меди в фосфорной кислоте существенно различаются между собой. Наиболее положительный потенциал имеет плоскость ромбододекаэдра.

2. Дано объяснение установленной закономерности в свете общей теории взаимного влияния ион-атомов в кристаллической решетке. Особое внимание обращено на распределение электронной плотности.

3. В свете установленной закономерности обсуждены известные факты по влиянию текстурирования на процесс электролитической полировки.

Казанский филиал Академии наук СССР
Химический институт им. акад. А. Е. Арбузова

Поступила
31. V. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Воздвиженский, Труды КХТИ им. С. М. Кирова, 13, 28, 1948, ДАН 59, 9, 1948; Журн. техн. физ., 18, 403, 1948; Труды Второй всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Киев, 1949. стр. 80; Г. С. Воздвиженский, Г. П. Дезидерьев, В. В. Дмитриев, Журн. физ. химии, 25, 547, 1951; Г. С. Воздвиженский, А. Ш. Валеев, В. А. Дмитриев, Труды Совещания по электрохимии, Москва, 1953, стр. 151.
2. П. Н. Павлов, Записки Новоросийского о-ва естествоиспытателей, 25, 83. 1904; M. Straumanis, Nature, 124, 3115, 56, 1929; Zs. phys. Chem., A147, 161, 1930; K. H. Kreuchen, Zs. phys. Chem. A 155, 161, 1931; P. A. Anderson, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 1000, 1930; K. Jwase, K. Miyazaki, Sci. Rep. Tohoku, Imp. Univ., 17, 163, 1928; H. Endo, S. Kanasowa, Sci. Rep. Tohoku. Imp. Univ., 20, 124, 1931; цитир по Chem. Abstr. 25, 13, 3252, 1931; R. B. Mears, R. H. Brown, Ind. Eng. Chem. 33, 1001, 1941; C. J. Walton, Trans. Elect. Soc. 85, 239, 1944; H. Landheiser, A. Gwathemay, Trans. Elect. Soc., 91, 95, 1947; К. М. Горбунова, Труды Второй конференции по коррозии металлов, т. 2, 1943, стр. 142; В. Я. Ройтер, Е. С. Полуян, Д. А. Юза, Журн. физ. химии, 13, 835, 1939; Г. С. Воздвиженский, Труды КХТИ, 14, 26, 1949; Труды Совещания по электрохимии, Москва, 1953, стр. 410; Г. С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев, ДАН, 66. 227, 1949; Н. С. Ахметов, Электродные потенциалы некоторых граней монокристаллов цинка и меди, Кандидатская диссертация, Казань, 1952.
3. H. Landheiser, A. Gwathemay, Trans. Elect. Soc., 91, 95, 1947; Г. С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев, ДАН, 66, 227, 1949; Н. С. Ахметов, Кандидатская диссертация, Казань 1952.
4. Г. В. Акимов. Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 5, 469, 1951.
5. Г. Тамман, Металловедение, ОНТИ, 1935; В. Д. Кузнецов, Физика твердого тела, т. 1. Томск, 1937; В. Д. Кузнецов, Кристаллы и кристаллизация, Москва, 1953.
6. A. Gwathemay. A. F. Benton, Journ. Phys. Chem., 44, 35, 1940; Г. Тамман, Металловедение, ОНТИ. 1935.
7. Ч. С. Барретт, Структура металлов, Металлургиздат, Москва, 1948.
8. Г. В. Вульф, К вопросу о скорости роста и растворения кристаллических граней, Варшава, 1895; Б. Г. Смирнов и Г. Н. Шуппе, Журн. техн. физики. 22, 973, 1953.
9. Г. С. Воздвиженский и В. А. Дмитриев, ДАН, 66, 227, 1949.
10. Н. В. Агеев и Д. А. Агеева, Изв. АН СССР. 3, 273. 1948.
11. Б. М. Ровинский, Журн. техн. физики, 22, 55, 1952.

К ВОПРОСУ ОБ ИНДИВИДУАЛЬНОСТИ СОЕДИНЕНИЯ $(NH_4)BeF_3$

Ю. П. Симанов, И. Н. Смирнова и А. В. Новоселова

Фторобериллат аммония, соответствующий формуле $(NH_4)BeF_3$, был впервые в 1939 г. найден А. В. Новоселовой и Аверковой [1], исследовавшими систему $(NH_4)F - BeF_2 - H_2O$.

Нам удалось получить медленным изотермическим упариванием (в эксикаторе над фосфорным ангидридом) раствора, содержащего $(NH_4)F$ и BeF_2 в молярных количествах, относящихся, как 1:1, кристаллики $(NH_4)BeF_3$, хотя и лишенные правильной огранки, но пригодные для рентгенографического исследования в камере колебания. Химический анализ полученной соли дал: Be — 10,71 вес. %; NH_3 — 20,49 вес. %. Вычислено для $(NH_4)BeF_3$: Be — 10,74%; NH_3 — 20,23%.

Из рентгенограмм, снятых при колебаниях на 15° при помощи камеры типа, описанного Е. Ф. Бахметевым, Я. М. Головчинером и Н. Г. Севастьяновым [2], на трубке с кобальтовым анодом вокруг трех главных направлений * нами были получены следующие значения величин осевых единиц его элементарной ячейки, оказавшейся ромбической:

$$a = 5{,}72\ \text{kX};\quad b = 4{,}61\ \text{kX};\quad c = 12{,}7\ \text{kX}.$$

Дополнительно снятые рентгенограммы колебаний вокруг пространственной и трех плоскостных диагоналей показали отсутствие центрировки по объему и по граням. Для уточнения найденных значений a, b, c нами были сняты рентгенограммы порошка этого соединения на трубках с медным, железным и хромовым анодами, в камере РКУ-86 и в камерах МРЗ-56 с закладкой пленки по асимметрическому способу.

Средние значения измеренных величин $1/d^2$ приведены во втором столбце табл. 1. Там же в четвертом столбце приведены для сравнения $1/d^2$, найденные вычислением квадратичной формы, в которую вставлены уточненные значения параметров, а именно:

$$a = 5{,}77_7\ \text{kX};\quad b = 4{,}61_0\ \text{kX};\quad c = 12{,}8_5\ \text{kX}.$$

Совпадение между числами столбцов второго и четвертого можно считать у большинства линий хорошим.

Плотность кристаллов $(NH_4)BeF_3$, определенная пикнометрически (в толуоле и бензоле) Л. П. Глориозовой, оказалась равной 1,605 г/см^3, что дает при уточненных значениях a, b, c число молекул соединения $(NH_4)BeF_3$ в элементарной ячейке $N = 3{,}95 \approx 4$.

В работе [3] указывалось, что при ступенчатом термическом разложении фторобериллата $(NH_4)_2BeF_4$ получается соединение $(NH_4)BeF_3$, имеющее собственную, характерную для него рентгеновскую диффракционную картину. В статье [3] приведены значения половин расстояний между симметричными линиями рентгенограммы порошка, что для камер диаметром $D = 57{,}28$ мм, примененных цитируемыми авторами, численно совпадает со значениями углов отблеска θ (анод был медный).

---

* Кристалл был ориентирован при помощи предварительно полученных лауэграмм и построения гномостереографической проекции.

В последнем столбце табл. 1 помещены значения $1/d^2$, вычисленные по приведенным в [3] углам отблеска θ. Между нашими данными (полученными двумя различными способами съемки и подкрепленными расчетом числа молекул в элементарной ячейке) и данными работы [3], как видно из сопоставлений, совпадения нет.

Таблица 1

$(NH_4)BeF_3$

Интенсивности линий	Измеренные (средние) значения $1/d^2$	hkl	Вычисленные значения $1/d^2$	Значения $1/d^2$, вычисленные из данных [3]
ср.-сл.	0,0243	002	0,0242	
о. о. сл.	0,0299	100	0,0295	
ср.	$0{,}0361_5$	101	0,0360	
о. о. сл.	0,0537	011	0,0534	
сл.	$0{,}0715_5$	012	0,0715	
о. о. сл.	0,0835	111	0,0833	
сл.-ср.	0,0966	004	0,0968	средн. 0,0961
ср.	0,1018	013	0,1018	
сл.	0,1197	200	0,1198	
о. о. сл.	0,1316	113	0,1317	средн. 0,1378
ср.	0,1448	202	0,1440	
ср.	0,1671	210	0,1671	
о. о. сл.	0,1747	203	0,1743	
ср.- я. ш.	0,1884	020	0,1892	
ср.- я. ш.	0,1922	212	0,1913	
ср.	0,2179	006	0,2178	
ср.-я.	0,2280	115	0,2284	о. о. сл. 0,2329
ср.	0,2659	016	0,2651	о. сл. 0,2685
о. о. сл.	0,2741	123	0,2736	
ср.	0,2860	024	0,2860	
ср. я.	0,3263	107	0,3264	о. я. 0,3225
сл.- ср.	0,3403	025	0,3404	
о. о. сл.	0,3636	223	0,3635	сл.- ср. 0,3722
сл.-ср.	0,3876	008	0,3872	
сл.	0,4061	224	0,4058	
сл.	0,4379	126	0,4370	
ср.- ср.	0,4600	225	0,4602	о. о. сл. 0,4558
сл.	0,4638	217	0,4635	
сл.	0,4652	321	0,4649	
сл.	0,4798	400	0,4794	
сл.	0,5060	208	0,5070	
ср.- сл.	0,5143	323	0,5133	
о о.- сл.	0,5260	410	0,5267	о. сл. 0,5226
о. о. сл.	0,5508	412	0,5509	
ср. сл. ш.	0,5689	232	0,5697	
о. о. сл.	0,5755	404	0,5762	
о. сл.	0,6055	0.0.10	0,6050	о. сл. 0,6059
о. о. о. сл.	0,6103	325	0,6100	
сл. ср. ш.	0,6709	420	0,6686	я. о. 0,6690
ср.	0,6945	422	0,6928	
сл. ср.	0,7600	309	0,7597	сл. 0,7386
сл. ш.	0,7712	2.1,10	0,7721	
сл. ш.	0,7761	407	0,7758	
сл. ш.	0,7878	140	0,7868	сл. 0,7885
сл. ср.	0,8136	038	0,8129	
о. сл.	0,8713	0.0.12	0,8712	

Что касается фтороберилата $(NH_4)_2BeF_4$, углы отблеска для которого также приведены в работе [3], то он, согласно литературным данным [4], кристаллизуется в ромбической решетке со следующими значениями a, b, c

$$a = 5{,}8\ \text{kX};\quad b = 7{,}5\ \text{kX};\quad c = 10{,}2\ \text{kX}.$$

Из рентгенограмм качания, полученных нами, мы имеем в согласии с этими данными:

$$a = 5{,}86_0\ \text{kX};\quad b = 7{,}61\ \text{kX};\quad c = 10{,}4_5\ \text{kX}.$$

Из табл. 2 видно, что вычисленные из этих последних значений a, b, c величины $1/d^2$ для большинства линий хорошо совпадают с $1/d^2$,

Таблица 2

$(NH_4)_2BeF_4$

Интенсивности линий	Измеренные (средние) значения $1/d^2$	hkl	Вычисленные значения $1/d^2$	Значения $1/d^2$, вычисленные из данных работы [3]
сл.-ср.	0,0363	002	0,0366	
ср.	0,0542	012	0,0539	
сл.-ср.	0,0691	020	$0{,}0690_6$	
ср.	0,0832	112	0,0830	
сл.-ср.	0,1064	022	0,1057	
сл.-ср.	0,1119	109	0,1115	
сл.-ср.	0,1151	200	0,1165	
сл.-ср.	0,1467	004	0,1464	
ср.	0,1644	031	0,1645	
ср.-сл.	0,1704	212	0,1703	
о. сл.	0,1812	123	0,1805	
я.-ср.	0,1934	131	0,1936	я. 0,2071
сл.-ср.	0,2157	024	0,2155	
сл.-ср.	0,2212	222	0,2221	
сл.-ср.	0,2384	033	0,2377	
о. о. о. сл.	0,2568	105	0,2579	о. сл. 0,2600
ср.-сл.	0,2675	133	0,2668	
сл.	0,2857	041	0,2854	
о. о. сл.	0,2988	302	0,2987	
о. сл.	0,3069	232	0,3084	
сл.-ср.	0,3280	125	0,3270	о. о. сл. 0,3269
о. сл.	0,3591	106	0,3585	
о. о. сл.	0,3989	026	0,3985	ср. 0,4121
сл.	0,4465	206	0,4459	
о. о. сл.	0,4660	400	0,4659	
ср.-сл.	0,4786	324	0,4776	
о. о. сл.	0,4946	117	0,4947	сл. 0,4982
о. сл.	0,5051	045	0,5053	
сл.-ср.	0,5146	226	0,5149	сл. 0,5503
о. сл.	0,5600	325	0,5599	о. я. 0,5976
сл. ш.	0,6140	108	0,6147	
ср.-сл.	0,6229	060	0,6215	
о. сл. ш.	0,6347	147	0,6347	
сл.	0,6875	162	0,6873	я. 0,6833
сл.	0,6960	254	0,6945	
сл.-ср.	0,7218	246	0,7221	
сл.-ср.	0,7427	440	0,7421	
о. о. сл.	0,7551	511	0,7545	ср. 0,7534
о. сл.	0,7720	228	0,7712	
ср.-сл.	0,7940	406	0,7953	о. сл. 0,8151
сл.-ср.	0,8634	426	0,8644	
ср.-сл.	0,8798	522	0,8794	сл. 0,8888
сл.-ср.	0,9170	328	0,9167	
сл.	0,9656	533	0,9657	о. сл. 1,0000

полученными в результате промера наших порошкограмм (столбцы 2 и 4 табл. 2).

Плотность кристалликов $(NH_4)_2BeF_4$, определенная пикнометрически в бензоле и в толуоле Л. П. Глориозовой, оказалась равной: 1,685 г/см^3, что в сочетании с указанными в [4] значениями a, b, c дает для числа молекул в элементарной ячейке всего лишь $N = 3{,}75$. Воспользовавшись полученными нами уточненными значениями параметров, мы получаем лучшее значение: $N = 3{,}93 \approx 4$.

В последнем столбце табл. 2 приведены значения $1/d^2$, вычисленные нами по углам θ, взятым из работы [3].

Значения величин $1/d^2$, полученные нами, опять не согласуются с рассчитанными на основании данных работы [3]; ср. столбцы 2 и 5 табл. 2.

Факты несовпадения наших данных о кристаллических решетках, как $(NH_4)BeF_3$, так и $(NH_4)_2BeF_4$, с данными работы [3] заставляют думать, что последние авторы имели дело с какими-то иными (чем мы) модификациями этих химических соединений. Это вполне возможно, так как полиморфизм — явление весьма распространенное среди фторобериллатов (например, Na_2BeF_4 имеет не менее пяти модификаций [3]).

ВЫВОДЫ

1. Определены параметры a, b, c ромбической решетки соединения $(NH_4)BeF_3$ по рентгенограммам колебания и по рентгенограммам порошка. Для числа молекул в элементарной ячейке получено $N = 3{,}95 \approx 4$.

2. Рентгенограммы колебания и рентгенограммы порошка соединения $(NH_4)_2BeF_4$ дали согласные между собой и справочными данными значения величин a, b, c ромбической решетки с числом молекул $N = 3{,}93 \approx 4$ в элементарной ячейке.

3. Значения углов отблеска θ, которыми в работе [3] характеризуются кристаллические решетки $(NH_4)BeF_3$ и $(NH_4)_2BeF_4$, не согласуются с нашими данными.

Московский государственный университет

Поступила 2.VI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Новоселова и Аверкова, Журн. общ. химии. 9, 1063, 1939.
2. Е. Ф. Бахметев, Я. М. Головчинер, Н. Г. Севастьянов, Сб. «Рентгенография в применении к исследованию материалов», Москва, 1936, стр. 507.
3. E. Thilo, Schröder, Z. f. Phys. Chem., 197, 39, 1951.
4. Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, Москва, 1950, стр. 712.

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ГИДРИРОВАНИЯ ЭТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ. II

А. Н. Мальцев и Н. И. Кобозев

ОДНОАТОМНЫЕ ЦЕНТРЫ ГИДРИРОВАНИЯ

В первом сообщении [1] были проанализированы свойства двухатомных платиновых ансамблей, являющихся типичными центрами гидрогенизации двойных углерод-углеродных связей. Эти «нормальные» платиновые дублеты, как уже отмечалось, обнаружены во многих исследованиях как типичные для гидрирования этиленовых и ароматических соединений. Однако гидрирование этилена, бутилена, амилена также вскрыло существование особых одноатомных центров гидрогенизации.

Одноатомный платиновый активный центр является необычным центром гидрирования, впервые обнаруженным в настоящей работе. Активность этого аномального центра настолько значительна, что высота первого максимума во многих случаях почти достигает высоты второго. Это ведет к тому, что активность очень разведенных слоев платины в ряде случаев оказывается выше, чем концентрированных. Например, активность катализатора с $\alpha = 0{,}00083$ при гидрировании этилена и бутилена (150° С) выше активности катализатора в девять раз более концентрированного (с $\alpha = 0{,}0075$)

Повышение активности при понижении количества активного материала на поверхности представляет важную особенность именно адсорбционных катализаторов, которая сближает эти каталитические системы с ферментами.

Изучение одноатомного «аномального» центра гидрогенизации показало существенное отличие его свойств от нормального ансамбля $[Pt_2]$.

Действие яда на двухатомные и одноатомные центры

В качестве одного из методов дифференцирования двух- и одноатомных (аномальных) центров гидрирования было выбрано отравление катализаторов. Было проведено гидрирование этилена на платиновых катализаторах, отравленных одинаковым количеством яда. Отравлению подвергалась серия катализаторов на силикагеле II в интервале концентрации от $\alpha = 0{,}0001$ до $\alpha = 0{,}005$, ранее использованных при гидрировании этилена. Катализаторы всей серии отравлены одним и тем же количеством ртути, соответствующим поверхностному заполнению $\alpha_{Hg} = 0{,}001$. Реакция гидрирования этилена была проведена при двух температурах: 100 и 150° С.

В качестве каталитических ядов были исследованы соли ртути $HgCl_2$ и $Hg(CN)_2$. Предварительные опыты по адсорбции хлорной ртути показали практическую неадсорбируемость ее силикагелем II. Поэтому в качестве яда была выбрана соль $Hg(CN)_2$, содержащая легко удаляемый анион. Слабая адсорбируемость ртути на силикагеле заставила прибегнуть к методу выпаривания.

Отравление производилось следующим образом. 1 г платинированного силикагеля с известной степенью заполнения помещался в 10 мл раствора цианида ртути, содержащего по расчету количество ртути, соответствующее поверхностному заполнению, равному $\alpha_{Hg} = 0{,}001$. После 24 час. адсорбции раствор выпаривался в сушильном

шкафу, затем катализатор сушился, переносился в реактор, при температуре 300° С восстанавливался в течение 2 час. в токе водорода (10 мм рт. ст.) и в таком виде применялся для исследования.

Предварительно опыты с катализатором, прошедшим весь путь «отравления» без добавления яда в раствор, показали, что такая обработка не снижает активности катализатора.

Результаты гидрирования даны в виде кривых удельной активности для отравленных и неотравленных катализаторов на рис. 1. Как видно из рис. 1, кривые удельной активности для гидрирования этилена на отравленном катализаторе на силикагеле II существенно отличаются от кривых для неотравленных катализаторов.

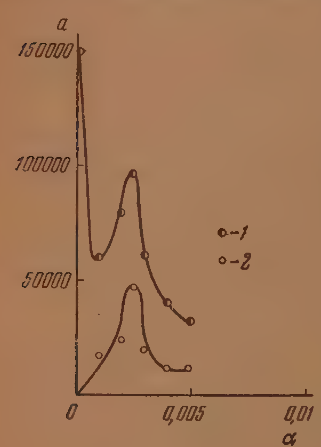


Рис. 1. Кривая удельной активности на отравленном и неотравленном Pt/SiO_2 катализаторе C_2H_4—SiO_{2II} —150° С. *1*—неотравленный катализатор; *2* — отравленный катализатор

На кривой удельной активности для отравленного катализатора отсутствует подъем кривой к началу координат и имеется только обычный максимум гидрирования двойной связи, отвечающий нормальному двухатомному ансамблю.

Отсутствие в случае отравленного катализатора подъема кривой к началу координат свидетельствует о том, что яд по-разному отравляет катализаторы в различных областях заполнений. В то время как в области очень сильных разбавлений платины активность полностью парализуется ядом, в более концентрированных областях катализаторы лишь частично снижают свою активность.

Следовательно, введение небольших количеств яда (отвечающих степени заполнения поверхности $\sim 0{,}001$) полностью подавляет активность одноатомного «аномального» центра, уничтожает первый максимум активности. Второй максимум при этом лишь немного снижает свою высоту (рис. 1).

Одноатомные аномальные центры гидрирования, таким образом, очень чувствительны к присутствию ядов.

Кинетика гидрирования этиленовых углеводородов на двух- и одноатомных центрах

К настоящему времени накоплен большой материал по кинетике гидрирования этилена и его гомологов. Кинетические закономерности гидрирования, полученные на различных катализаторах и в различных физико-химических условиях, показывают заметное сходство.

Из литературных данных следует, что кинетика гидрирования связана с температурным интервалом реакции, а такж с давлением, при котором проводится реакция.

Скорость реакции при низких температурах, а также и при малых давлениях протекает по бимолекулярному закону. Это показано в исследованиях [2—4].

Однако типичным порядком реакции гидрирования этиленовых углеводородов является не второй, а первый относительно водорода. В работах [5—15] показано, что скорость гидрирования пропорциональна первой степени давления водорода и не зависит от давления этилена.

Первый порядок относительно водорода обнаружен как на кристаллических, так и на адсорбционных катализаторах.

Исследования по сравнительному гидрированию этилена, пропилена и бутилена противоречивы. В работе Шустера [16] показано, что кинетика для указанных углеводородов идентична. При 0° реакция гидрирования всех трех углеводородов протекает по первому порядку относительно водорода и не зависит от концентрации алкена. В работе Эммета и Трай [4] показано, что порядок реакции гидрирования C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8 несколько различен, а именно: скорость реакций пропорциональна первой степени давления водорода для этилена; 1, 2 степени — для пропилена и немного больше первой степени для бутилена.

В ряде работ обнаружено отклонение кинетики гидрирования от первого порядка относительно водорода.

Так, С. Ю. Елович и Г. М. Жабров [17] пришли к выводу, что кинетику гидрирования на никелевом катализаторе при низких давлениях (0,04—0,2 мм) нельзя выразить уравнением ни первого, ни второго порядка. Как показано в сводке, предполагаемое ими уравнение для описания процесса имеет вид $dq/dt = a^{-\alpha q}$, где a — начальная скорость реакции, q — количество прореагировавшего вещества, α — постоянная.

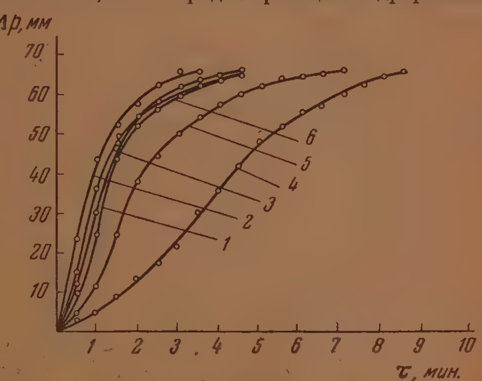


Рис. 2. Кинетические кривые гидрирования этилена на платинированном силикагеле I при 100°. С
1 — $\alpha = 0{,}0058$; 2 — $\alpha = 0{,}0025$; 3 — $\alpha = 0{,}0033$; 4 — $\alpha = 0{,}000083$; 5 — $\alpha = 0{,}0017$; 6 — $\alpha = 0{,}00083$

Для железного катализатора, промотированного медью, Шустер [14] также обнаружил отклонение кинетики гидрирования от первого порядка. Им было показано, что гидрирование этилена в интервале между 0 и 25° протекает по первому порядку относительно водорода. При 50° и, особенно, при 75° реакция сильно отклоняется от первого порядка и следует уравнению:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)^{1,5},$$

где a — начальная концентрация водорода, x — концентрация этана.

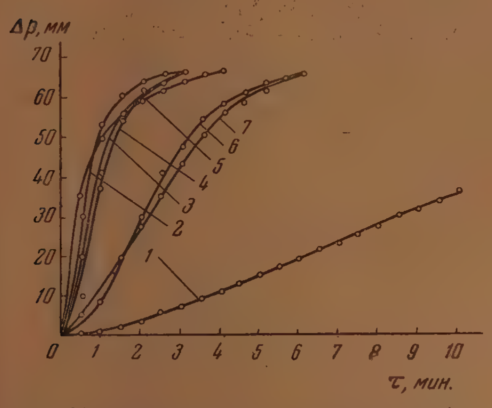


Рис. 3. Кинетические кривые гидрирования бутилена на платинированном силикагеле I при 100° С
1 — $\alpha = 0{,}000083$, 2 — $\alpha = 0{,}0033$; 3 — $\alpha = 0{,}0025$; 4 — $\alpha = 0{,}0058$; 5 — $\alpha = 0{,}0042$; 6 — $\alpha = 0{,}0017$; 7 — $\alpha = 0{,}00083$

Из приведенных работ следует, что кинетика гидрирования этиленовых углеводородов определяется соотношением адсорбции непредельного соединения и водорода.

До достижения насыщения поверхности этиленом наблюдается первый порядок и по водороду и по этилену, т. е. суммарно — второй.

При достижении насыщения каталитической поверхности этиленом скорость реакции уже, следовательно, не зависит от его концентрации, и реакция идет, подчиняясь первому порядку по водороду и нулевому по этилену.

Анализ кинетических результатов. Было важно установить, как отличается кинетика гидрирования на катализаторах в области сильных разведений, где функционируют аномальные одноатомные центры гидрирования, от кинетики на катализаторах с нормальными двухатомными ансамблями платины.

Как уже указывалось, кинетика гидрирования измерялась по падению давления в реакционном объеме через каждые 0,5 мин. Результаты измерений представлены на рис. 2—4 кривыми, выражающими зависимость падения давления по времени для этилена, бутилена и амилена.

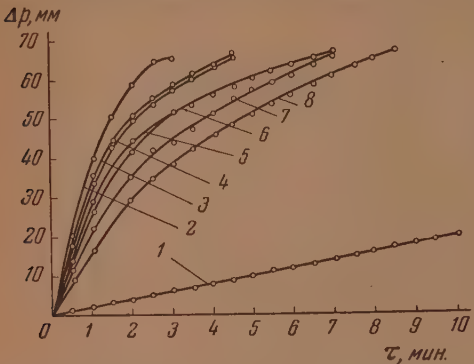


Рис. 4. Кинетические кривые гидрирования амилена на платинированном силикагеле I при 100° С. *1* — $\alpha = 0{,}0001$; *2* — $\alpha = 0{,}004$; *3* — $\alpha = 0{,}0025$; *4* — $\alpha = 0{,}005$; *5* — $\alpha = 0{,}003$; *6* — $\alpha = 0{,}007$; *7* — $\alpha = 0{,}002$; *8* — $\alpha = 0{,}001$

Было установлено, что глубина гидрогенизации может быть выражена как степенная функция времени:

$$\Delta p = \beta \tau^m,$$

где Δp — падение давления, τ — время, β — постоянная.

Этому уравнению подчиняется кинетика гидрогенизации этилена, бутилена и амилена на обоих центрах $[Pt_2]$ и $[Pt_1]$, но с различным значением m.

Это уравнение может быть представлено так:

$$\lg \Delta p = \lg \beta + m \lg \tau$$

и дает прямую в координатах $\lg \Delta p - \lg \tau$.

Линейность этой функции хорошо выполняется для всех изученных углеводородов и носителей. В качестве иллюстрации приводим рис. 5 и 6. В табл. 1 также в виде примера приведены характеристические

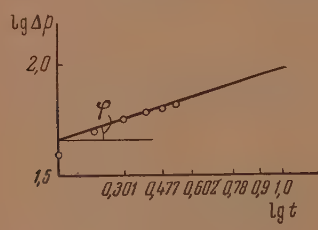


Рис. 5. Логарифмическая зависимость падения давления от времени. $C_2H_4 - SiO_2 - 150°$ С; $\alpha = 0{,}000083$; $m = 0{,}42$; $\lg \Delta p_0 = 1{,}66$

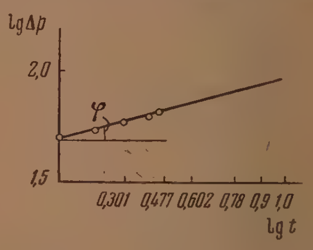


Рис. 6. Логарифмическая зависимость падения давления от времени. $C_2H_4 - SiO_{2\,I} - 150°$ С; $\alpha = 0{,}0025$; $m = 0{,}28$; $\lg \Delta p_0 = 1{,}69$

величины кинетического уравнения, вычисленные для всех степеней заполнения платины на алюмогеле I.

Как видно, величины m и β для различных степеней заполнения существенно отличаются. В среднем же они имеют значения для изученных носителей и углеводородов, указанные в табл. 2.

Итак, для нормальных двухатомных ансамблей величины m колеблются от 0,21 до 0,42, составляя в среднем 0,28. Для аномальных одноатомных ансамблей средняя величина m для тех же случаев составляет 0,80. Это отвечает сильному снижению порядка реакции, который для «аномальных» центров приближается к нулевому ($m = 1$), а для «нормальных» — явно выше. Такое снижение порядка на одноатомных центрах отвечает более сильной адсорбции водорода на этих центрах. По

величине β одноатомные (аномальные) центры [Pt_1] также сильно отличаются от двухатомных ансамблей.

Следовательно, специфичность кинетики на одно- и двухатомных платиновых центрах позволяет провести резкую грань между этими центрами гидрогенизации.

Таблица 1

Значение величин m в кинетическом уравнении в зависимости от степени заполнения катализатора для гидрирования этилена на платинированном алюмогеле I при температуре 150°C

Степень заполнения		m	β
[Pt_1]	0,0001	0,75	20,42
	0,00083	0,40	37,15
[Pt_2]	0,00173	0,22	53,70
	0,00348	0,20	53,70
	0,0052	0,20	52,48

Таблица 2

Углеводород и носитель	[Pt_2]		[Pt_1]	
	m	β_0	m	β_0
$C_2H_4 — SiO_{2\,I}$	0,24	49,7	0,42	46,40
$C_2H_4 — Al_2O_{3\,I}$	0,25	49,2	0,75	20,40
$C_2H_4 — Al_2O_{3\,II}$	0,21	52,6	0,85	5,63
$C_4H_8 — SiO_{2\,I}$	0,29	55,8	0,75	20,40
$C_5H_{10} — SiO_{2\,II}$	0,42	38,2	1,13	3,90
В среднем	0,28	49,1	0,80	от 4 до 46

Константы активности двух- и одноатомных центров

Было существенно сопоставить абсолютные активности двух- и одноатомных центров гидрирования. Величины констант активностей были рассчитаны по формулам теории активных ансамблей по данным, полученным при гидрировании этилена, бутилена и амилена. Расчет произведен следующим образом.

а) Для одноатомных центров по формуле:

$$\lg a = a_0 - \frac{p\alpha}{2,3},$$

где

$$a_0 = r_1 \frac{S}{\Delta} p,$$

так как

$$\Delta = p\sigma, \text{ то } r_1 = \frac{a_0\sigma}{S};$$

a_0 определено графически по рис. 7—9.

б) Для двухатомных центров по формуле:

$$A = r_n \frac{S}{\Delta} \frac{p^n \alpha^n e^{-p\alpha}}{n!},$$

отсюда

$$r_n = \frac{A p \sigma n! e^{p\alpha}}{S (p\alpha)^n},$$

где r_n — активность одного ансамбля; A — общая активность катализатора; S — общая поверхность носителя; n — число атомов в активном

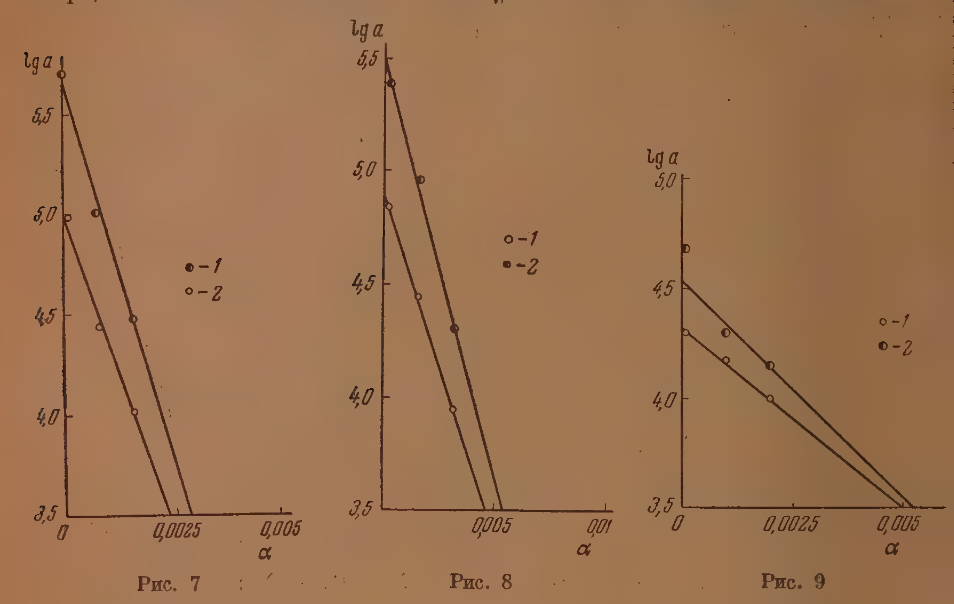


Рис. 7 Рис. 8 Рис. 9

Рис. 7. Определения констант активности одноатомных центров по данным гидрирования этилена. 1 — C_2H_4 — $SiO_{2\,I}$ — 100° C, $r_1 = \frac{a_0 \sigma}{S} = \frac{10^5 \cdot 10^{-15}}{1{,}2 \cdot 10^7} = 0{,}083 \cdot 10^{-16}$; 2 — C_2H_4 — $SiO_{2\,I}$ — 150° C, $r_1 = \frac{a_0 \sigma}{S} = \frac{0{,}56 \cdot 10^6 \cdot 10^{-15}}{1{,}2 \cdot 10^7} = 0{,}47 \cdot 10^{-16}$

Рис 8. Определения констант активности одноатомных центров по данным гидрирования бутилена. 1 — C_4H_8 — $SiO_{2\,II}$ — 100° C, $r_1 = \frac{a_0 \sigma}{S} = \frac{0{,}79 \cdot 10^5 \cdot 10^{-15}}{1{,}2 \cdot 10^7} = 0{,}066 \cdot 10^{-16}$; 2 — C_4H_8 — $SiO_{2\,I}$ — 150° C, $r_1 = \frac{a_0 \sigma}{S} = \frac{0{,}3 \cdot 10^6 \cdot 10^{-15}}{1{,}2 \cdot 10^7} = 0{,}25 \cdot 10^{-16}$

Рис. 9. Определение констант активности одноатомных центров по данным гидрирования амилена. 1 — C_5H_{10} — $SiO_{2\,II}$ — 100° C, $r_1 = \frac{a_0 \sigma}{S} = \frac{0{,}2 \cdot 10^5 \cdot 10^{-15}}{1{,}2 \cdot 10^7} = 0{,}017 \cdot 10^{-16}$; 2 — C_5H_{10} — $SiO_{2\,II}$ —150° C, $r_1 = \frac{a_0 \sigma}{S} = \frac{0{,}34 \cdot 10^5 \cdot 10^{-16}}{1{,}2 \cdot 10^7} = 0{,}028 \cdot 10^{-16}$

центре; α — степень заполнения поверхности: p — величина области миграции в атомных площадях; Δ — величина области миграции в см^2.

Активности рассчитаны для всех экспериментальных точек всех серий катализаторов и взяты средние значения. Величины констант активностей представлены в табл. 3.

Таблица 3

Значения констант активностей для двух- и одноатомных центров

Углеводород и носитель	$[Pt_2]$ r_{II} 100°	$[Pt_2]$ r_{II} 150°	$[Pt_1]$ r_I 100°	$[Pt_1]$ r_I 150°	r_I / r_{II} 100°	r_I / r_{II} 150°
$C_2H_4 - SiO_{2\,I}$	$0{,}10 \cdot 10^{-16}$	$0{,}29 \cdot 10^{-16}$	$0{,}083 \cdot 10^{-16}$	$0{,}47 \cdot 10^{-16}$	0,83	1,62
$C_4H_8 - SiO_{2\,I}$	$0{,}11 \cdot 10^{-16}$	$0{,}20 \cdot 10^{-16}$	$0{,}066 \cdot 10^{-16}$	$0{,}25 \cdot 10^{-16}$	0,62	1,22
$C_5H_{10} - SiO_{2\,II}$	$0{,}08 \cdot 10^{-16}$	$0{,}11 \cdot 10^{-16}$	$0{,}017 \cdot 10^{-16}$	$0{,}028 \cdot 10^{-16}$	0,2	0,26

Из таблицы видно, что в то время как активность нормальных ансамблей при 150° С уменьшается от этилена к амилену всего в 3 раза, активность аномального центра падает в 17 раз. Отношение r_I/r_{II} также систематически снижается в гомологическом ряду по мере усложнения молекулы алкена.

Таким образом, в противоположность нормальным платиновым дублетам одноатомные аномальные центры по своей структуре пригодны для гидрирования, главным образом, небольших ненасыщенных молекул. Но замечательно, что для таких простых молекул их активность даже может превысить активность нормальных центров гидрирования.

Энергия активации двух- и одноатомных центров

Энергия активации гидрирования этиленовых углеводородов была определена в широком температурном интервале на различных катализаторах (Ni, Pt, Cu, Fe, Ag). Как видно из табл. 4, составленной по литературным данным, энергия активации колеблется между двумя наиболее типичными величинами: 4000—6000 кал/моль и 10 000—12 000 кал/моль. Д. В. Сокольский [15] предположил, что эти значения активации отвечают двум различным процессам в механизме гидрирования: когда скорость реакции лимитируется активацией водорода, энергия активации равна 10 000—12 000 кал/моль, если же гидрирование лимитируется активацией непредельного углеводорода, энергия активации падает до 5000—6000 кал/моль.

Таблица 4

Сводка значений энергии активации гидрирования этиленовых углеводородов на различных катализаторах

Углеводород	Катализатор	Температурный интервал в °С	Энергия активации кал/моль	Автор
C_2H_4	Pt на силикагеле	44—138	4300±300	[5]
C_2H_4	Pt » »	20—100	3500±400	[18]
C_2H_4	Ni пластинка	—23 до 50	5000±1000	[17]
C_2H_4	Платинированная Pt-фольга	0—150	10000	[8]
C_2H_4	Ni-катализатор	0—78	6000	[19]
C_2H_4	2,9% Fe-контакт, промотированный 0,3% Cu	—84 до 25	2000	[16]
C_2H_4	1% Ni-контакт на угле	0—75	3600	[16]
C_3H_6	1% » » »	0,75	4800	[14]
C_4H_8	1% » » »	0,75	5600—6800	[14]
C_2H_4	Ni-фольга	73—137	3200	[13]
C_2H_4	10% Cu-контакт на диатомите	0—100	13200	[10]
C_2H_4	10% Cu-контакт на стекле	194—200	6000	[10]
C_2H_4	Fe-катализатор	20—50	4200	[4]
C_3H_6	» »	—5 до 61	3200	
C_4H_8	» »	2,9 до 20	2800	
C_2H_4	Fe на огнеупоре	0—20	6200	[11]
C_2H_4	Cu » »	0—100	13200	[11]
C_2H_4	Ag » »	50—100	9800	[11]

Как видно из этой же сводки, в ряду этилен—пропилен—бутилен по данным Эммета и Грай [4] энергия активации падает, по данным же Шустера [14], напротив, энергия активации в том же ряду растет.

Сопоставление энергии активации на двух- и одноатомных (аномальных) центрах гидрирования также имеет важное значение для обнаружения особенностей этих центров. Вычисленные по данным нашего исследования энергии активации для изученных углеводородов имеют следующие величины (табл. 5).

Таблица 5

Значения энергии активации для этиленовых углеводородов

Углеводород и носитель	Энергия активации нормальных дублетов $E_{[Pt_2]}$ кал/мол	Энергия активации для «аномальных» центров $E_{[Pt_1]}$ кал/моль	$\frac{E_{[Pt_1]}}{E_{[Pt_2]}}$
$C_2H_4 — SiO_{2\,I}$	6800	10 900	1,72
$C_4H_8 — SiO_{2\,I}$	4100	8 400	2,05
$C_5H_{10} — SiO_{2\,II}$	1600	3 200	2,00

Из табл. 5 ясно видно, что в интервале заполнения имеются две области, резко отличающиеся значениями энергий активации: более высокие энергии активации — от 3200 до 10 900 кал/моль — отвечают слабым степеням заполнения (до $\alpha = 0,002$), где формируются аномальные одноатомные центры; более низкие энергии активации — от 1600 до 6800 кал/моль — отвечают большим заполнениям (между $\alpha = 0,002$ и $\alpha = 0,0075$), где образуются нормальные двухатомные ансамбли. Таким образом двух- и одноатомные центры гидрирования заметно отличаются по энергиям активации.

Не лишено также вероятия, что различные энергии активации на платине, находимые различными авторами в разных условиях (от 4000 до 10 000 кал), относятся именно к одно- и двухатомным центрам платины.

Установленное существенное различие между двух- и одноатомными центрами гидрирования дает возможность сформулировать условия проявления гидрогенизационной активности одноатомных (аномальных) центров. Эти условия следующие: 1) достаточно полная очистка от каталитических ядов; 2) достаточно высокая температура; 3) отсутствие при двойной связи сложных аддендов (заместителей), т. е. достаточно простое строение молекулы алкена.

Перечисленными факторами объясняется то обстоятельство, что проведенное до сих пор гидрирование более сложных этиленовых производных при невысоких температурах и в присутствии растворителей не обнаруживало существование одноатомных (аномальных) центров гидрирования.

ПРИРОДА ОДНОАТОМНЫХ ЦЕНТРОВ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Наличие специфических свойств у одноатомных центров заставляет рассматривать последние не как чисто одноатомные центры, а как более сложные образования, включающие в себя какие-то элементы носителя.

Из приведенного материала следует, что существование двух сортов активных центров гидрогенизации связано с существованием двух сортов поверхности носителя. Это доказывается, как уже говорилось, тем, что в случае образования одно- и двухатомных центров на общей поверхности между ними никак не может возникнуть минимум активности. Различ-

ные сорта поверхности носителя энергетически отличаются между собой величиною своих адсорбционных потенциалов.

Можно поэтому думать, что первые порции катализатора на поверхности носителя, связываясь с активными местами последней, и дают эти одноатомные центры гидрирования высокой активности.

Особый характер поверхности, на которой образуются одноатомные центры $[Pt_1]$, доказывается рядом опытных фактов, к числу которых относятся:

Определение числа миграционных ячеек для различных заполнений катализаторов

По теории отравления катализаторов Н. И. Кобозева [20] зависимость активности от количества добавленного яда выражается экспоненциальной функцией

$$A = A_0 e^{-g/z^0} \quad \text{или} \quad \lg A = \lg A_0 - \frac{g}{2{,}3z^0},$$

где A_0 — активность неотравленного катализатора, A — активность отравленного катализатора, g — количество яда и z^0 — общее число областей миграции на поверхности катализатора.

Это уравнение позволяет найти из прямой $\lg A$ по g число областей миграции z^0 и сравнить эту величину с ее значением, полученным из совсем других данных, — из зависимости активности катализатора от заполнения поверхности платиной.

Нами была изучена активность катализатора как функция количества добавленного яда, для заполнения $\alpha_{Pt} = 0{,}0025$ — в области образования двухатомных ансамблей и для заполнения $\alpha_{Pt} = 0{,}00083$ — в области образования одноатомных аномальных центров*.

Начальное количество яда для катализатора с $\alpha_{Pt} = 0{,}000083$ соответствовало поверхностному заполнению $\alpha_{Hg} = 0{,}0001$ и в последующих двух опытах увеличивалось до $\alpha_{Hg} = 0{,}00015$ и $\alpha_{Hg} = 0{,}0002$. Для катализатора с $\alpha_{Pt} = 0{,}0025$ начальное количество яда отвечало $\alpha_{Hg} = 0{,}001$ и в последующих трех опытах увеличивалось до $\alpha_{Hg} = 0{,}002$, $\alpha_{Hg} = 0{,}003$ и $\alpha_{Hg} = 0{,}004$. Ядом служило тоже соединение, что и в предыдущих опытах по отравлению, т. е. $Hg(CN)_2$.

Методика гидрирования, а также обработка катализатора были те же, что и в предыдущих опытах по отравлению.

Таблица 6

Результаты измерения кинетики гидрирования этилена на отравленном платинированном силикагеле II при температуре 100°

Степень заполнения платины α_{Pt}	Степень заполнения ртути α_{Hg}	Время (мин.) падения давления на 30 мм τ	Общая активность катализатора A	$\lg A$
0,000083	0	0,84	36	1,5563
0,000083	0,0001	32	0,94	$\bar{1}$,9731
0,000083	0,00015	55	0,55	$\bar{1}$,7367
0,000083	0,0002	32	0,37	$\bar{1}$,5682
0,000083	0	0,5	60	$\bar{1}$,7782
0,0025	0,002	8,0	3,75	0,574
0,0025	0,003	12,0	2,5	0,3979
0,0025	0,004	34,0	0,88	$\bar{1}$,944

* В этой части работы принимали участие студенты Г. Д. Сахаров и А. А. Лопаткин.

В табл. 6 даны результаты гидрирования на отравленном платинированном силикагеле II.

Зависимость $\lg A$ от g для обоих изученных областей показана на рис. 10 и 11. На графике по ординате отложен логарифм общей активности, а по оси абсцисс — степень заполнения носителя ядом. Как видно, линейный вид этой функции выполняется удовлетворительно.

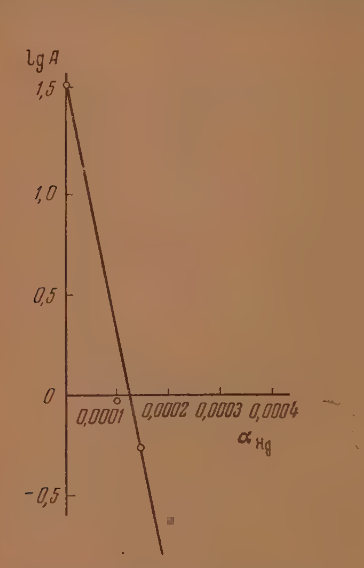


Рис 10. Зависимость общей активности от степени заполнения адсорбционного катализатора ядом. $C_2H_4 — SiO_2$ — 100° C; $\alpha_{Pt} = 0{,}00083$

Рис. 11. Зависимость общей активности от степени заполнения адсорбционного катализатора ядом. $C_2H_4 — SiO_{2\ I}$ — 100° C; $\alpha_{Pt} = 0{,}0025$

Число миграционных областей (z^0), рассчитанное из активности катализатора на основании теории ансамблей по формуле

$$z^0 = \frac{S}{\Delta} = \frac{S}{p\sigma},$$

для изучаемого носителя — силикагеля I — составляет $4{,}3 \cdot 10^{18}$.

Это же число миграционных областей может быть независимо определено из кривых отравления по уравнению:

$$z^{\circ} = \frac{g}{2{,}3\,(\lg A_0 - \lg A)},$$

даваемому теорией отравления.

Для катализатора с $\alpha = 0{,}0025$ из полученных данных оно равно $2{,}68 \cdot 10^{18}$; а для очень разведенного катализатора с $\alpha = 0{,}000083$ $z^{\circ} = 8{,}42 \cdot 10^{16}$. Итак, для области нормальных ансамблей ($\alpha = 0{,}0025$) для z° из отравления получается величина ($2{,}68 \cdot 10^{18}$), хорошо согласующаяся с полученной из активности — $4{,}38 \cdot 10^{18}$.

Для области аномальных одноатомных центров ($\alpha = 0{,}000083$) $z^{\circ} = 8{,}42 \cdot 10^{16}$, т. е. $\sim$ в 50 раз меньше, чем приведенная выше нормальная величина. Отсюда следует, что поверхность, отвечающая образованию аномальных одноатомных центров, составляет только небольшую долю

от общей поверхности носителя, на которой формируются двухатомные ансамбли.

Следовательно, образование одноатомных активных центров при малых степенях заполнения происходит на особых центрах поверхности, которые при адсорбции заполняются в первую очередь атомами платины, т. е. образование одноатомных центров происходит на особых адсорбционно-активных центрах носителя (S_a) и аномальный одноатомный центр имеет структуру (Pt_1 + активный центр носителя), т. е. представляет двойной смешанный ансамбль платины и носителя.

Высокая активность начальных количеств катализатора, обнаруженная при гидрировании изученных углеводородов, находится в соответствии с предположением о наличии особо активных мест на поверхности, которые проявляются именно при малых заполнениях поверхности.

Оптические свойства поверхности в области образования одноатомных центров

Было изучено изменение отражательной способности носителей (силикагеля и алюмогеля) по мере заполнения поверхности платиной. Проведено исследование трех серий катализаторов: платинированного силикагеля II, платинированного алюмогеля I и платинированного алюмогеля II. Перед фотометрированием указанные катализаторы были тщательно растерты в порошок и в таком виде применялись для исследования.

Для всех серий катализаторов был определен коэффициент отражения на фотометре ФМ для трех областей видимого спектра — красного, зеленого и синего.

Коэффициент отражения определялся для трех светофильтров: $K = 2$ (красного), $K = 4$ (зеленого) и $K = 6$ (синего). Определенный таким образом коэффициент отражения ($\varkappa$) представлял собой степень яркости катализатора в процентах по отношению к чистому носителю.

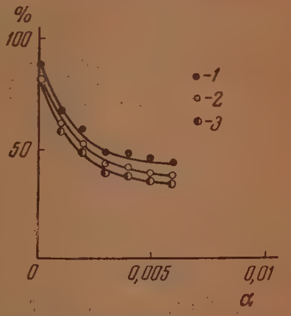


Рис. 12. Зависимость коэффициента отражения Al_2O_{3II} от степени заполнения. *1* — красный фильтр; *2* — зеленый фильтр; *3* — синий фильтр

На основе коэффициентов отражения было рассчитано удельное поглощение (j) света катализатором, которое равно поглощению образца, отнесенному к степени заполнения, т. е. $j = (100 - \varkappa) / \alpha$.

Зависимость коэффициента отражения и удельного поглощения от степени заполнения для алюмогеля II показана на рис. 12 и 13.

Как видно из рисунка, для изученных носителей в области сильно разбавленных слоев платины, где происходит образование аномальных одноатомных центров гидрирования, наблюдается резкое повышение поглощения света.

Сильное повышение удельной поглотительной способности при нанесении первых порций платины на алюмогель в области слабых заполнений носителя было найдено и В. И. Шехабаловой [21].

Таким образом именно в области образования аномальных одноатомных центров происходит резкое падение отражательной способности носителя при нанесении платины. Существенно подчеркнуть, что доля поверхности носителя, сосредотачивающая на себе около 75% отражательной способности всей поверхности, составляет всего лишь около 0,002. Итак, поверхность, отвечающая образованию аномальных одноатомных центров гидрирования, показывает резко повышенную отражательную активность.

Согласно исследованию И. В. Крыловой [22], выполненному в нашей лаборатории, потеря отражательной способности идет параллельно с потерей люминесцентной активности носителя. Поэтому можно думать, что местами образования активных одноатомных центров $[Pt_1]$ являются центры излучения носителя, представляющие особые участки поверхности, способные сохранить полученную энергию от рассеяния по носителю.

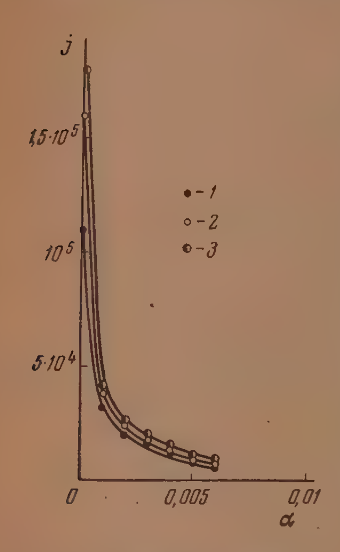


Рис. 13. Кривые удельного поглощения платины Al_2O_{3II}
1 — красный фильтр; *2* — зеленый фильтр; *3* — синий фильтр

Так как железо является неизбежной и трудно устранимой примесью в кремнекислоте и окиси алюминия, то необходимо было проверить, не играет ли оно роль активатора одноатомных платиновых ансамблей. Условия восстановления наших катализаторов (300° С) исключали возможность нахождения на носителе металлического железа, требующего более жесткого режима для восстановления. Окислы же железа не являются каталитически активными для реакции гидрирования.

Тем не менее были проделаны опыты с платинированным силикагелем, промотированным железом. На силикагель, употреблявшийся во всех опытах, адсорбционным методом нанесено железо из разбавленного раствора $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, соответствующее поверхностной концентрации $\alpha_{Fe} = 0{,}001$. Силикагель с нанесенным железом прокаливался в течение 4 час. при 500° С.

Далее на этот катализатор тем же адсорбционным методом нанесена платина из разбавленного аммиачного раствора тетраамминката платины, соответствующего поверхностной концентрации $\alpha_{Pt} = 0{,}0025$, что отвечает второму максимуму.

Параллельно с приготовлением этого смешанного катализатора был приготовлен для сравнения обычный платинированный силикагель с той же $\alpha_{Pt} = 0{,}0025$. На этих двух катализаторах проводилось гидрирование этилена при 100° С. Измерение кинетики гидрирования показало едва заметное понижение активности смешанного железоплатинового катализатора.

Опыты таким образом, показали, что введение в носитель специальных добавок солей железа с последующим прокаливанием и восстановлением окиси железа при 300° С практически не сказывается на активности нанесенной платины.

Можно сказать, таким образом, что подавляющая часть поверхности носителя (99,9%) функционирует просто как инертный фиксатор нормальных двухатомных ансамблей (Pt_2), но наряду с инертной поверхностью на носителе имеются собственные активные места, составляющие в изученных образцах всего лишь 0,1% площади. Эти активные места, они же центры отражения и свечения, сами по себе каталитически инертны, но они способны сильно активировать адсорбирующиеся на них единичные атомы платины и сообщать им способность весьма энергично вести процессы гидрогенизации двойных связей.

Имея в виду активность алюмосиликатов как катализаторов изомеризации, полимеризации и, отчасти, гидрогенизации ненасыщенных углеводородов, следует думать, что активные центры носителей (SiO_2 и Al_2O_3) производят активацию именно двойной связи, а присоединенный к ним атом платины выполняет нормальную функцию — разрыв молекулы водорода на адсорбированные атомы.

Найденное в настоящей работе явление усиленной активации отдельных атомов катализатора носителем при малых заполнениях поверхности (при большом разведении слоя) не является единичным и изолированным случаем. Подобное явление отмечалось и ранее, однако не в такой отчетливой форме.

Так, И. А. Зубовичем [23] было показано, что удельная каталитическая активность одноатомных центров Cu¨/уголь повышается при очень больших разведениях слоя.

В работе по исследованию активных центров при окислении SO_2 в SO_3 на платинированном силикагеле. В. И. Шехобалова [21] наблюдала аномальное повышение активности одноатомных центров платины в разведенных слоях.

Однако так как в этих случаях во всей области заполнений наиболее активным являлся одноатомный центр, то аномалии разведенных слоев были замаскированы.

Рассматриваемые в настоящей работе активные центры образуются в различных областях заполнения катализаторов и различны по структуре (двух- и одноатомные); благодаря этому аномальные одноатомные центры выявляются с полной отчетливостью в виде самостоятельного максимума общей активности (или восходящей ветви удельной активности). Это дало возможность установить характер аномальных активных центров гидрогенизации, определить их активность, энергию активации, отравляемость и пр.

До сих пор считалось, что активирующее действие носителя есть особое свойство ионных и биогенных катализаторов, металлические же ансамбли просто фиксируются (закрепляются) поверхностью носителя. Настоящая работа показывает, что это остается справедливым для большей части, но не для всей поверхности носителя; приблизительно 0,1% поверхности носителя состоит из особо активных участков с нарушенной структурой, с повышенным адсорбционным потенциалом, со способностью к излучающим переходам электронов (рекомбинационное свечение), попадая на которые, атомы металлических катализаторов приобретают особые, повышенные каталитические свойства.

Как было показано в нашей работе [24], область аномальных центров является также областью аномально высокого парамагнетизма атомной платины. Таким образом, каталитические свойства «аномальных» центров $[Pt_1]$ несомненно связаны с рядом особых физических свойств этих центров и активных мест носителя, где они образуются.

Таким образом, повидимому, на всех изученных носителях наряду с областью нормальных активных структур, существует область сверхактивных структур, образующихся на особых центрах носителя при высоких разведениях слоя.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что «аномальные» одноатомные центры гидрирования $[Pt_1]$, образующиеся при слабых заполнениях поверхности носителей, формируются на особых активных местах носителя, образуя «смешанный ансамбль» из атома платины и активного центра носителя. Водород активируется при гидрировании на таких центрах, видимо, атомом платины, а двойная связь — активным центром носителя.

2. Такие центры обладают активностью, иногда даже превышающей активность $[Pt_2]$, характеризуются легкой отравляемостью и высокой энергией активации. Они способны к гидрированию, главным образом, низших алкенов, с небольшими геометрическими размерами молекул.

3. Местами образования таких активных центров $[Pt_1]$ являются участки носителя, связанные с большим адсорбционным потенциалом с сильной отражательной и люминесцентной (по данным И. В. Крыловой) способностью и с высоким парамагнетизмом наносимых атомов платины.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 2.VI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Мальцев и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 29, 142, 1955.
2. B. P. Bruns, K. Ablesowa. Acta phys. chim. URSS. 1, 90, 1934.
3. R. N. Pease, Journ. Am. Chem. Soc., 45, 1196, 2235, 1923.
4. P. H. Emmett, Gray J. B., Journ. Am. Chem. Soc., 66, 1338, 1944.
5. А. Ф. Постовская, Журн. физ. химии, 24, 1083, 1950.
6. Morris, Reyerson, Journ. Phys. Chem., 31, 1220, 1927.
7. Beeck, Rev. of Mod. Phys. 17, 61, 1945.
8. A. Farkas, L. Farkas, Journ. Am. Chem. Soc., 60, 22, 1938.
9. O. Toyama, Rev. Phys. Chem. Japan, 12, 115, 1938.
10 R. V. Pease, Stewars L., Journ. Am. Chem. Soc., 49, 2783, 1927.
11. R. N. Dease, Stewart L. Journ. Am. Chem. Soc., 49, 2782, 1927.
12. Dohse, Kälberer. Schuster, Zs. Elektroch., 36, 677, 1930.
13. Rideal, Journ. Chem. Soc., 121, 309, 1922.
14. Shuster, Zs. phys. Chem., B14, 249, 1931.
15. Д. В. Сокольский. Вест. АН КазССР, № 11, 80, 47, 1951.
16. Schuster, Trans. Faraday Soc., 28, 406, 1932.
17. С. Ю. Елович, Г. М. Жаброва, Журн. физ. химии, 13, 1761, 1775, 1939.
18. О. В. Крылов, Кандидатская диссертация, ИФХ АН СССР, 1950 г.
19. O. Toyama, Proc. Imp. Acad. Tokyo, 11, 319, 1935.
20. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 13, 1, 1939.
21. В. И. Шехобалова, Кандидатская диссертация, МГУ, 1950 г.
22. И. В. Крылова, Кандидатская диссертация, МГУ, 1954.
23. И. А. Зубович, Кандидатская диссертация, МГУ, 1945 г.
24. Н. И. Кобозев, В. Б. Евдокимов, И. А. Зубович и А. Н. Мальцев, Журн. физ. химии, 26, 1349, 1952.
25. Strassen, Zs. phys. Chem., A169, 81, 1934.

ИЗМЕНЕНИЕ СПЕКТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛИМИДА ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ ПАРОВ К РАСТВОРАМ ЧЕРЕЗ КРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Б. С. Непорент, В. П. Клочков и О. А. Мотовилов

Известно, что спектры растворов органических веществ смещены, как правило, в сторону малых частот относительно спектров паров. В недавних исследованиях [1, 2], посвященных классификации и выяснению механизма образования сплошных спектров сложных ароматических соединений, нами было показано, что при переходе от паров к растворам смещение различных спектров — модуляционных и спектров затухания — не сопровождается изменением их характера, т. е. соотношений ширины. Воздействие растворителя не изменяет, таким образом, внутримолекулярных взаимодействий, определяющих образование сплошного спектра, и ограничивается смещением электронных уровней. Природа явлений, вызывающих смещение спектров при растворении, не может считаться выясненной. В связи с этим представляло интерес проследить за изменениями в спектрах, происходящими при добавлении к парам исследуемого вещества постороннего газа или пара и при постепенном увеличении концентрации последнего с переходом через критическое состояние к растворам. Такого рода исследование должно, в частности, выяснить, на каких этапах межмолекулярных взаимодействий происходит смещение электронных уровней, и, таким образом, послужить дополнительным источником сведений о механизме воздействия посторонних газов на состояния молекул и их спектры.

В старых работах, посвященных изучению критического состояния, были получены некоторые результаты, относящиеся к оптическим свойствам растворенного вещества. Виллар [3] в 1894 г. показал, что спектр поглощения раствора иода в углекислоте сохраняет вид, характерный для растворенного иода при переходе через критическую точку в область газообразного состояния CO_2. Линейчатый спектр, свойственный газообразному иоду, при этом не появляется. Позднее Центнершвер [4], при исследовании критической температуры различных растворов органических веществ, не обнаружил существенных изменений окраски при прохождении растворителем критического состояния.

В последнее время в этой области были проведены специальные спектроскопические исследования. Г. С. Ландсберг и С. А. Ухолин [5—7] исследовали изменения в комбинационных спектрах метилового спирта и воды, происходящие при постепенном переходе от паров к жидкости через критическое состояние. По спектрам, связанным с группой OH, было показано, что в метиловом спирте ассоциации при помощи водородной связи осуществляются при плотностях, превышающих критическую. В воде, наоборот, полоса, отвечающая водородной связи, появляется, а линии, характеризующие свободные молекулы, исчезают при концентрациях, меньших критической. А. Н. Теренин [8] исследовал воздействие газов (H_2, N_2 и CO) при высоких давлениях до 3000 атм на спектры поглощения хлороформа в ближайшей инфракрасной области и установил при этом смещение и расширение узких полос поглощения, аналогичные имеющим место при растворении в полярных растворителях. Недавно Самбурский и др. (9) исследовали изменения спектра поглощения бензола при переходе его из газообразного состояния в жидкое через критическое. Установлено, что по мере перехода от паров (30° С; 0,15 атм) к области критического состояния (285°, 292° С; 46 и 50 атм) происходит перераспределение интенсивностей и расширение не изменяющих своего положения линий, которые, наконец, сливаются, образуя широкие полосы. При переходе от критического состояния к жидкому при комнатной температуре полосы сужаются и максимумы их смещаются в красную сторону на несколько сот $см^{-1}$. По предложению А. Н. Теренина одним из авторов настоящей статьи были произведены качественные наблюдения флуоресценции растворов некоторых органических веществ в жидком, критическом и газообразном состояниях.

В предлагаемой работе при помощи чувствительной фотоэлектрической методики исследованы изменения спектров флуоресценции двух производных фталимида, происходящие при постепенном увеличении концентрации постороннего вещества от $8 \cdot 10^{18}$ молекул/см³ (пары, 100 мм рт. ст.) до $58 \cdot 10^{20}$ молекул/см³ (жидкость).

В свое время при исследовании действия различных посторонних газов при давлениях до одной атмосферы на флуоресценцию паров ароматических соединений и сравнении ее с флуоресценцией растворов нами было обнаружено [10—12], что молекулы исследуемых веществ, которым при возбуждении был сообщен избыток колебательной энергии, вызывающей увеличение вероятности переходов без излучения, стабилизируются при столкновениях с частицами посторонних газов. Увеличение выхода флуоресценции, связанное со стабилизацией, сопровождается небольшими изменениями распределения интенсивностей в спектре флуоресценции. При возбуждении в длинноволновой области добавление посторонних газов не изменяет спектра флуоресценции. Эти исследования были продолжены в нашей лаборатории Н. А. Борисевичем [13], который на примере производных фталимида показал, что наивыгоднейшим в смысле неизменности спектра флуоресценции является возбуждение вблизи частоты электронного перехода, указал способ определения последней и установил, что влияние растворителя на выход флуоресценции не ограничивается стабилизацией возбужденных молекул. Параллельно со смещением спектра флуоресценции растворитель оказывает специфическое влияние и на ее выход.

Объектами настоящего исследования служили 3-аминофталимид и 3,6-тетраметилдиаминофталимид. По предложенной в [1] классификации первое из веществ обладает модуляционными спектрами, второе — спектрами затухания.

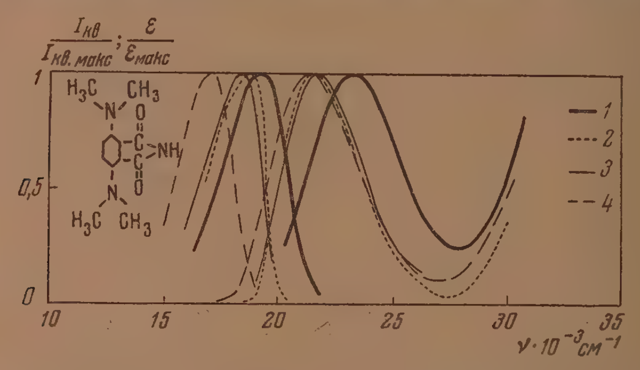


Рис. 1. Спектры флуоресценции и поглощения 3-аминофталимида. *1* — пары, *2* — раствор в гексане, *3* — в эфире, *4* — в этиловом спирте

Спектры этих веществ в самых различных условиях детально изучены в [1, 2, 13, 14]. Спектры флуоресценции и поглощения исследуемых веществ в газообразном состоянии и в различных растворах представлены на рис. 1 и 2. Там же приведены их структурные формулы. Согласно [13], в соответствии с представлениями о происхождении модуляционных спектров [17, 1], частота электронного перехода молекулы 3-аминофталимида в парах совпадает с осью симметрии спектров поглощения и флуоресценции и расположена около 370 mμ. Частота электронного перехода молекулы 3,6-тетраметилдиаминофталимида расположена в парах по [13] около 435 mμ, что совпадает с максимумом полосы поглощения. Этот факт согласуется с высказанным в [1] предположением, что причиной образования сплошных спектров затухания является расширение электронного уровня, обусловленное внутримолекулярными взаимодействиями.

В соответствии с приведенными данными для возбуждения 3-аминофталимида была использована линия ртути 365 mμ, для возбуждения

3,6-тетраметилдиаминофталимида — линия ртути 436 mμ. Добавление посторонних веществ при больших концентрациях вызывает смещение спектров. При этом, однако, ликвидируется зависимость выхода и спектров флуоресценции от длины волны возбуждающего света, и наблюдаемые изменения спектров следует связывать только с действием посторонних веществ.

В качестве посторонних веществ были использованы диэтиловый эфир и гексан. Выбор эфира обусловлен его относительно невысоким крити-

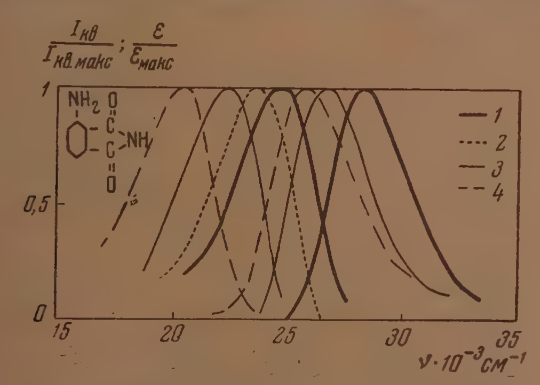


Рис. 2. Спектры флуоресценции и поглощения 3,6-тетраметилдиаминофталимида. *1* — пары, *2* — раствор в гептане, *3* — в эфире, *4* — в этиловом спирте

ческим давлением и большой упругостью паров. Последнее свойство позволило довести давление паров эфира в обычной установке, используемой для исследования флоуресценции паров [10], до 1000 мм рт. ст. при температуре помещения около 40° С. При больших давлениях выбрасывало пробки кранов вакуумной установки. Гексан был выбран как вещество, близкое по своим свойствам к пентану, влияние которого при сравнительно невысоких концентрациях (до 500 мм рт. ст.) на флуоресценцию исследуемых веществ изучено в [13]. Кроме того, эфир — полярный растворитель, очень хорошо растворяющий фталимиды, гексан — неполярен, фталимиды в нем растворяются плохо.

При небольших концентрациях посторонних веществ, измерения спектров производились, как указано выше, при помощи установки типа, описанного в [10], снабженной улучшенным термостатированием. В случаях газов при больших давлениях и растворов при температурах выше комнатной исследуемые вещества заключались в цилиндрические стеклянные ампулы диаметром в 10 — 12 мм при толщине стенок около 1,5 мм. После введения исследуемого и постороннего вещества из ампул перед отпайкой удалялся воздух. Дозировка эфира и гексана производилась путем взвешивания ампул до и после отпайки. Концентрация фталимидов во всех опытах не превышала 10^{17} молекул/см³.

Для регистрации спектров был использован спектрометр со светосильным монохроматором с диффракционной решеткой. Приемником радиации служил фотоумножитель ФЭУ-18 с последующим усилением фототоков. При опытах с ампулами были приняты специальные меры для ослабления и учета паразитного света. Ошибки отдельных измерений интенсивности флоуресценции не превышали 5%, а при работе с ампулами увеличивались до 10 %. Измерения каждого спектра повторялись по нескольку раз. Неточность определения положения максимума полос не превышает при этом 50 — 100 см⁻¹, ширина полос определяется с ошибкой порядка 50 см⁻¹.

Спектры флуоресценции обоих исследованных веществ при различных концентрациях эфира приведены на рис. 3 и 4, а для случая 3-аминофталимида с гексаном на рис. 5. Характеристики спектров и условия, в которых эти спектры получены, приведены в табл. 1 — 3. Соответствую-

Таблица 1

3-Аминофталимид с эфиром

Кривые рис. 3	Агрегатное состояние эфира	t °C	Концентрация эфира молекул/см$^3 \cdot 10^{-20}$	Спектр: Ширины полосы $\Delta\nu$, см$^{-1}$	Спектр: Положение максимума $\nu_{макс}$ см$^{-1}$
1 (*E*)	—	220	0,00	4100	24 650
2	Газ	220	0,08	4200	24 600
3	»	220	0,15	4200	24 450
4	»	220	0,20	2300	24 300
5	»	220	0,48	4200	24 500
6	»	220	1,20	4250	24 150
7	»	220	4,75	4250	23 600
8 (*D*)	»	220	16,5	4200	23 050
	Критическое состояние	194	21,5	—	—
9 (*B*)	Жидкое	190	28,5	4300	22 850
10	»	100	49,6	4050	22 600
11 (*A*)	»	20	58,0	4000	22 300

Таблица 2

3,6-Тетраметилдиаминофталимид с эфиром

Кривые рис. 4	Агрегатное состояние эфира	t °C	Концентрация эфира молекул/см$^3 \cdot 10^{-20}$	Спектр: Ширина полосы $\Delta\nu$, см$^{-1}$	Спектр: Положение максимума $\nu_{макс}$, см$^{-1}$	Спектр: $k = \frac{\Delta\nu}{\nu^2}$ mμ
1 (*E*)	—	220	—	3200	19 200	87
2	Газ	220	0,08	3300	19 100	91
3	»	220	0,18	3200	19 050	88
4	»	220	0,60	3100	19 050	85
5	»	220	4,25	3000	19 000	83
6 (*D*)	»	220	12,1	2950	18 700	85
7 (*C*)	Критическое состояние	194	12,5	3000	18 500	88
8	Жидкость	193	26,8	2900	18 450	86
9	»	115	47,2	2850	18 400	84
10 (*A*)	»	20	58,0	2850	18 350	84

Таблица 3

3-Аминофталимид с гексаном

Кривые рис. 5	Агрегатное состояние гексана	t °C	Концентрация гексана молекул/см$^3 \cdot 10^{-20}$	Спектр: Ширина полосы $\Delta\nu$, см$^{-1}$	Спектр: Положение максимума $\nu_{макс}$, см$^{-1}$
1 (*E*)	—	220	—	4100	24 650
2	Газ	220	0,02	4200	24 650
3	»	220	0,05	4300	24 650
4	»	220	0,08	4400	24 600
5	»	220	11,4	4350	24 100
	Критическое состояние	234,7	13,2		
6 (*A*)	Жидкость	20	47,0	3900	23 550

щие изменения состояния постороннего вещества показаны схематически на рис. 6. Спектры, отвечающие состояниям *A*, *B*, *C*, *D* и *E* рис. 6, отмечены на рис. 3—5 стрелками с соответствующими индексами. Подчеркнем, что переход от жидкого состояния при 20° C (*A*) к критическому (*C*) производился путем повышения температуры, а переход от *C* к парам фталимидов без постороннего вещества (*E*) достигался уменьшением кон-

центрации последнего. Полученные спектры растворов при комнатной температуре (A), а также спектры паров без примеси (E) совпадают с измеренными ранее (рис. 1 и 2).

Из приведенных данных следует прежде всего, что положение исследованных спектров флуоресценции является монотонной функцией концентрации постороннего вещества и не испытывает резких изменений при прохождении последним критического состояния (переход от B к D). Положение спектров флуоресценции не определяется, следовательно, агрегатным состоянием постороннего вещества, а зависит только от его концентрации. Ответственными за смещение спектров следует, повидимому, считать межмолекулярные взаимодействия дисперсионного характера, поскольку именно эти взаимодействия не обладают свойствами насыщаемости.

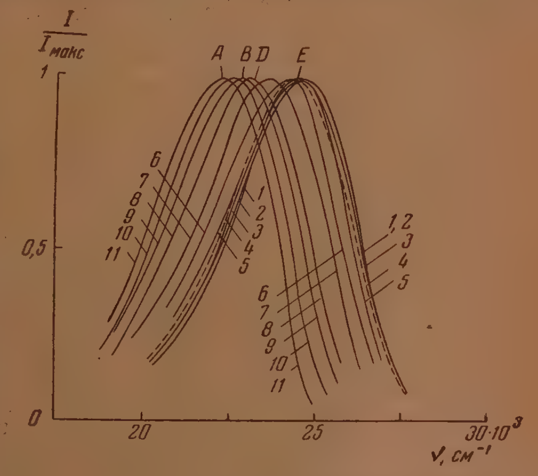


Рис. 3. Спектры флуоресценции 3-аминофталимида с эфиром (см. табл. 1)

Далее, из приведенных данных следует, что по мере увеличения концентрации постороннего вещества (переход от E к B) спектры постепенно смещаются как целое, не изменяя своего характера. Незначительные изменения ширины модуляционных спектров (рис. 3, табл. 1) и коэффициента $k = \Delta\nu / \nu^2$ для спектров затухания * (рис. 4, табл. 2) происходят при этом монотонно. Некоторые исключения будут рассмотрены ниже. Отсюда следует прежде всего, что воздействие постороннего вещества при различных его концентрациях сводится к смещению электронных уровней исследуемых молекул и не изменяет существенно внутримолекулярных взаимодействий. Кроме того, полученные результаты свидетельствуют, что в каждом из рассматриваемых случаев имеет место усреднение действия молекул постороннего вещества на молекулы фталимидов.

Действительно, при отсутствии такого усреднения, спектры, промежуточные между E и B, должны были бы иметь большую ширину, представляя собой результат наложения группы различно смещенных спектров, отвечающих различной степени взаимодействия отдельных молекул фталимидов с молекулами посторонних веществ. Именно такого рода явление можно наблюдать при сравнительно небольших концентрациях посторонних веществ, при которых интервал между столкновениями, испытываемыми молекулами фталимидов с посторонними молекулами, превышает длительность соответствующих межмолекулярных взаимодействий. Особенно отчетливо это проявляется в спектрах 3 аминофталимида. Добавление к парам этого вещества эфира в концентрации $0{,}08 \cdot 10^{20}$ молекул / см^3 (кривая *2*, рис. 3) вызывает лишь некоторое расширение спектра со стороны малых частот. При увеличении концентрации эфира до 0,15 и $0{,}20 \cdot 10^{20}$ молекул / см^3 (кривые *3* и *4* рис. 3) продолжается расширение спектра со стороны малых частот, и начинается сдвиг в ту же сторону высокочастотного крыла спектральной кривой. Спектральная кривая *4*, имеющая наибольшую ширину и показанная на рис. 3 пунк-

---

* Здесь $\Delta\nu$ — ширина спектральной полосы, ν — положение ее максимума.

тиром, отвечает случаю наиболее сильных неусредненных воздействий молекул эфира на молекулы 3-аминофталимида. При достижении концентрации эфира $0{,}48 \cdot 10^{20}$ молекул/см³, межмолекулярные взаимодействия уже усреднены, спектр за счет сильного смещения высокочастотного крыла приобрел нормальную ширину, и при дальнейшем увеличении концентрации эфира продолжает перемещаться, не изменяясь. Такие же явления наблюдаются при действии эфира на спектры 3,6-тетраметилдиаминофталимида (пунктирная кривая *2* рис. 4) и для системы: 3-аминофталимид с гексаном (рис. 5). Пунктирная кривая *7* на рис. 4 отмечена по другим причинам, которые будут рассмотрены ниже.

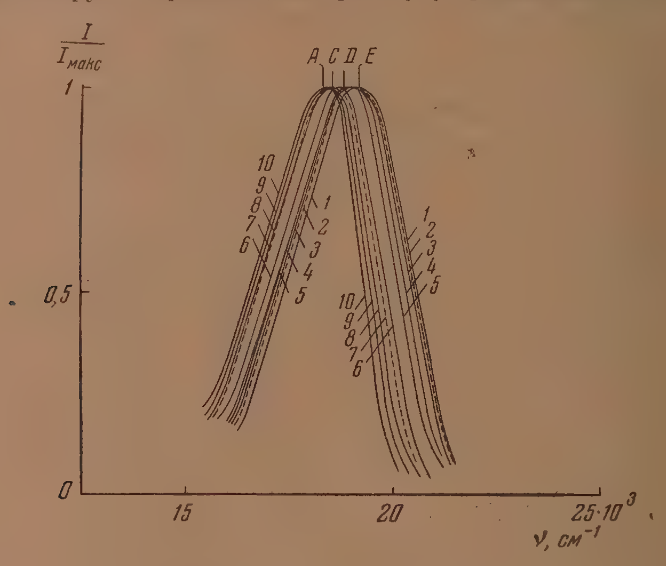


Рис. 4. Спектры флуоресценции 3,6-тетраметилдиаминофталимида с эфиром (см. табл. 2)

Таким образом, эффективность воздействия молекул эфира на молекулы замещенных фталимидов настолько велика, что при концентрации эфира, равной $0{,}5 \cdot 10^{20}$ молекул/см³, эти воздействия усредняются, т. е. в рассматриваемом смысле процессы последовательных столкновений перекрываются. Молекулы замещенных фталимидов испытывают в секунду $2 \cdot 10^{10}$ столкновений * с молекулами эфира при концентрации последнего, равной $0{,}5 \cdot 10^{20}$ молекул/см³. Отсюда следует либо, что рассматриваемые столкновения происходят при эффективных радиусах порядка десятков ангстрем, либо же, что длительность отдельных столкновений составляет 10^{-10} сек. или даже более. Последняя возможность представляется нам более вероятной. Действительно, из общих соображений следует, что при столкновении сложных молекул возможно образование комплексов, длительность существования которых превышает период молекулярных колебаний. Кроме того, исследования [12, 18] влияния посторонних газов на флуоресценцию и поглощение ароматических соединений привели к аналогичным выводам.

Неизменность характера спектра нарушается не только в области малых концентраций постороннего вещества. Спектр 3,6-тетраметилдиаминофталимида, полученный в присутствии эфира вблизи его критиче-

* При оценке числа столкновений газокинетический радиус молекул замещенных фталимидов принят равным 5,1Å, молекул эфира—2,4Å.

ского состояния, также несколько расширен (пунктирная кривая 7 рис. 4). Этот факт свидетельствует о существовании неоднородностей эфира вблизи его критического состояния. Аналогичного характера наблюдение было сделано для бензола по спектрам его поглощения [9]. Таким образом, спектральные исследования, которые должны быть, естественно, поставлены в условия безупречного температурного режима, могут оказаться полезными для исследований свойств вещества вблизи критического состояния.

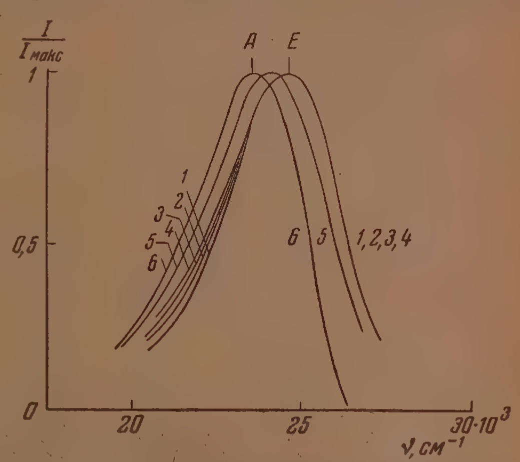


Рис. 5. Спектры флуоресценции 3-аминофталимида с гексаном (см. табл. 3)

Суммируем полученные результаты. Добавление посторонних веществ влияет в основном на положение электронных уровней исследуемых молекул. Смещение уровней определяется концентрацией постороннего вещества и не зависит от его агрегатного состояния. Межмолекулярные взаимодействия, вызывающие смещение уровней, определяются, главным образом, дисперсионными силами. Столкновения исследуемых молекул с молекулами посторонних веществ в газовой фазе происходят с затяжкой во времени и поэтому весьма эффективны. Критическое состояние посторонних веществ, вследствие флуктуаций их плотности, сопровождается расширением исследуемых спектров.

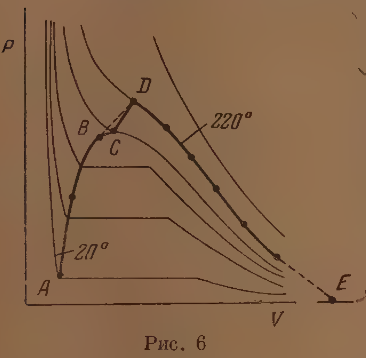


Рис. 6

Сравним эти результаты с полученными в других работах. Явления, исследованные Г. С. Ландсбергом и С. А. Ухолиным [5—7], обусловлены силами водородной связи, обладающими свойствами насыщения и, следовательно, коренным образом отличающимися от рассматриваемых в настоящей работе межмолекулярных взаимодействий. Тем не менее и в этих работах установлено отсутствие особых изменений спектров комбинационного рассеяния при прохождении изучаемыми веществами критического состояния.

Системы, исследованные в настоящей работе и в работе Самбурского и др. [9], существенно различны. В нашем случае исследовались сложные молекулы, характеризуемые обобществленностью нормальных колебаний и колебательных уровней и отличающиеся друг от друга различным характером внутримолекулярных взаимодействий. Внешние воздействия осуществлялись добавлением посторонних веществ. В работе [9] исследовалась молекула бензола, характеризуемая наименьшей из всех ароматических соединений степенью внутримолекулярных взаимодействий. Внешние воздействия осуществлялись повышением концентрации изучаемого вещества. Кроме того, в первом случае исследовались спектры флуоресценции, во втором — спектры поглощения. В результатах исследований имеются также существенные различия.

В бензоле в газовой фазе при повышении концентрации вплоть до критической не наблюдается смещения электронного уровня. При этом лишь размывается тонкая структура спектра, который приобретает сплошной характер с максимумами, отвечающими полносимметричному колебанию 923 см. Небольшое смещение полос в сторону малых частот происходит при охлаждении жидкого бензола до комнатной температуры. Известно [19], что в спектрах замороженного твердого бензола электронный уровень смещен по сравнению с парами на 261 см$^{-1}$. По тем же данным [19], в растворах малой концентрации спектры флуоресценции мало смещены по сравнению с парами.

даже в таком активном в этом смысле растворителе, как этиловый спирт. Спектры постепенно смещаются по мере увеличения концентрации раствора и перехода к жидкому бензолу. Из всех этих данных следует, что ответственными за смещение электронного уровня в рассматриваемом случае являются только взаимодействия между молекулами бензола и при этом взаимодействия специфического характера, требующие определенной взаимной ориентации молекул, которая сохраняется в жидкой фазе при комнатной температуре в виде ближнего порядка и исчезает при нагревании до критической температуры.

В исследуемом нами случае положения электронных уровней молекул замещенных фталимидов смещаются при действии молекул постороннего вещества. Такая лабильность электронного облака этих молекул связана, очевидно, с наличием замещающих групп, причем главную роль играют аминогруппы, группировка же

$$\begin{matrix} -C\overset{\displaystyle O}{\diagup\!\!\diagup} \\ \quad\quad \rangle NH \\ -C\underset{\displaystyle O}{\diagdown\!\!\diagdown} \end{matrix}$$

в этом смысле активной роли не играет. Действительно, результаты наших работ [1, 14] показывают, что спектр поглощения незамещенного фталимида, сохраняющий в парах следы колебательной структуры, не смещается при переходе к растворам. При введении замещающих групп появляется зависимость положения спектров и электронных уровней производных фталимида от действия растворителя. В этом смысле своеобразно действие ацетамидной группы, введение которой не облегчает, повидимому, взаимодействия электронного облака исследуемой молекулы с посторонними.

Следует сделать еще несколько замечаний относительно характера межмолекулярных сил, вызывающих смещение электронных уровней исследованных молекул. Обращает на себя внимание тот факт, что различие в смещающем действии эфира и гексана на спектры 3-аминофталимида (рис. 3 и 5) сказывается, главным образом, в области газовой фазы — от малой концентрации до критического состояния. Отсюда следует, что бо̀льшая активность эфира в известной мере обусловлена большей эффективностью столкновений. Действительно, Бенеш и Элдер [20], изучая расширение линий инфракрасных спектров посторонними газами, приходят к выводу, что универсальные дисперсионные взаимодействия могут усиливаться при наличии дипольных моментов у молекул исследуемых веществ и анизотропии поля (диполь или квадруполь) молекул постороннего вещества. Эти соображения, возможно, применимы к рассматриваемому случаю.

Авторы выражают акад. А. Н. Теренину глубокую признательность за внимание к настоящей работе.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы изменения в спектрах флуоресценции производных фталимида, происходящие при постепенном увеличении концентрации постороннего вещества с переходом его из газовой фазы в жидкую через критическое состояние.

2. При этом спектры флуоресценции замещенных фталимидов постепенно смещаются в сторону длинных волн, не изменяя своего характера и не испытывая скачка при прохождении критического состояния. Добавление посторонних веществ влияет в основном на положение электронных уровней исследуемых молекул.

3. Смещение электронных уровней определяется только концентрацией постороннего вещества и не зависит от его агрегатного состояния. Столкновения исследуемых молекул с молекулами посторонних веществ в газовой фазе происходят с затяжкой во времени и поэтому весьма эффективны.

4. Межмолекулярные взаимодействия, вызывающие смещение уровней, определяются, главным образом, дисперсионными силами. Детализирован характер этих взаимодействий. Введение в ароматическое соединение замещающих групп облегчает воздействие на их молекулы посторонних частиц.

Поступила
2. VI. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. С. Непорент, ЖЭТФ, **21**, 172, 1951; Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 533, 1951.
2. Б. С. Непорент, В. В. Зелинский, В. П. Клочков, ДАН, **92**, 927, 1953.
3. P. Villard, C. R., **120**, 182, 1895.
4. М. Центнершвер, Критическая температура растворов, СПб, 1903.
5. Г. С. Ландсберг, ДАН, **16**, 399, 1937.
6. С. А. Ухолин, ДАН, **403**, 1937.
7. Г. С. Ландсберг, Изв. АН СССР, ОМЕН, сер. физ., 373, 1938.
8. А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, ОХН, 371, 1943.
9. S. Sambursky, A. Halperin a. H. Hening, Journ. Chem. Phys., **21**, 2040, 1953.
10. Б. С. Непорент, Журн. физ. химии, **13**, 965, 1939.
11. Б. С. Непорент, Журн. физ. химии, **21**, 1111, 1947.
12. Б. С. Непорент, Журн. физ. химии, **24**, 1219, 1950.
13. Н. А. Борисевич, ДАН, **99**, 695, 1954.
14. Б. С. Непорент, А. И. Инюшин, ДАН, **98**, 197, 1954.
15. Н. А. Борисевич, В. В. Зелинский и Б. С. Непорент, ДАН, **94**, 37, 1954.
16. Б. С. Непорент и Н. А. Борисевич, ДАН, **94**, 447, 1954.
17. В. Л. Левшин, Журн. физ. химии, **9**, 1, 1937.
18. Б. С. Непорент, ДАН, **72**, 35, 1950.
19. П. Прингсгейм, Флуоресценция и фосфоресценция, ИИЛ, М, 1951, стр. 320.
20. W. Benesch a. T. Elder, Phys. Rev., **91**, 308, 1953.

СТРУКТУРЫ АЗОТНОКИСЛЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В. И. Иверонова, В. П. Тарасова, З. К. Золина
Г. В. Мархасин и И. М. Суходрева

Многие соединения редкоземельных элементов образуют различные кристаллогидраты. Кристаллогидраты некоторых сернокислых, хлорных соединений и азотнокислого лантана исследовались ранее [1,2]. Здесь приводятся данные по азотнокислым соединениям с общей формулой $Me(NO_3)_3 \cdot n\,H_2O$, где Me — это лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, иттрий; n, вероятно, равно шести. Все эти соединения образуют легко расплывающиеся на воздухе кристаллы. Из них наиболее гигроскопично соединение $Y(NO_3)_3 \cdot n\,H_2O$. Вследствие этого при исследовании кристаллы приходилось защищать от влаги воздуха тонким слоем парафина и цапон-лака. Методика исследования применялась та же, что и при исследовании хлорных соединений [3].

Было установлено, что соединения $Me(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ образуют две изоморфные группы. В одну входят $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, в другую $Sm(NO_3)_3 \cdot n\,H_2O$, $Pr(NO_3)_3 \cdot n\,H_2O$, $Nd(NO_3)_3 \cdot nH_2O$. Все исследованные соединения образуют кристаллы триклинной системы (пространственная группа $C_i' — P_{\bar{i}}$). Параметры элементарных ячеек соединений внутри каждой из изоморфных групп чрезвычайно близки друг к другу и различаются только при прецизионных измерениях. В таблице приведены параметры элементарных ячеек кристаллогидратов азотнокислых лантана, цезия и самария. Нами была применена методика прецизионных измерений на монокристаллах, описанная в работе [3]. Параметры ячеек азотнокислого иттрия, празеодима и неодима не приводятся, так как они почти совпадают с параметрами азотнокислого самария, а прецизионные измерения кристаллических ячеек этих соединений не производились.

Для азотнокислого лантана положение тяжелых атомов лантана xyz и $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$, где $x = 0{,}20$; $y = 0{,}26$; $z = -0{,}15$.

Параметры ячеек азотнокислых соединений типа $Me(NO_3)_3 \cdot n\,H_2O$

Параметры	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	$Sm(NO_3)_3 \cdot n\,H_2O$
a^*	0,1149 kX^{-1}	0,115 kX^{-1}	0,161 kX^{-1}
β^*	0,0955 kX^{-1}	0,096 kX^{-1}	0,125 kX^{-1}
c^*	0,157 kX^{-1}	0,158 kX^{-1}	0,092 kX^{-1}
α^*	100,8°	101°	69,3°
β^*	78,0°	78,2°	81°
γ^*	90,3°	90,5°	66,3°
a	8,89$_6$ kX	8,89 kX	6,78 kX
b	10,67$_7$ kX	10,83 kX	9,20 kX
c	6,63$_3$ kX	6,60 kX	11,7 kX
α	78,9°	78,8°	109°
β	102,1°	102,0°	91°
γ	92,5°	91,8°	112°

Для азотнокислого самария положение тяжелых атомов самария определялось по F^2-рядам, позволяющим найти межатомные векторы. Положение атомов самария xyz и $\mathbf{x\,y\,z}$, где $x = 0{,}10$; $y = 0{,}18$; $z = 0{,}23$.

Все имеющиеся данные по исследованным редкоземельным соединениям позволяют высказать предположение, что принадлежность кристаллогидрата соединения редкоземельного элемента к той или иной изоморфной группе связана с количеством кристаллизационной воды. Так, сернокислые соединения с девятью частицами воды (лантан и церий) образуют одну изоморфную группу. Сернокислые соединения с восемью частицами воды (празеодим, неодим, самарий) — другую. Сернокислый празеодим с пятью частицами воды не изоморфен с сернокислым празеодимом с восемью частицами воды. Хлорные соединения неодима и самария с шестью частицами воды образуют одну изоморфную группу. Хлорные же соединения лантана и празеодима образуют другую изоморфную группу. Отсюда естественно предположение, что в $LaCl_3 \cdot n\,H_2O$ n не равно шести. Аналогично в азотнокислых соединениях, где $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ образуют одну изоморфную группу, а Sm, Nd, Pr, $Y(NO_3)_3 \cdot n\,H_2O$ — другую. В последней группе соединений n, повидимому, также не соответствует шести.

ВЫВОДЫ

Азотнокислые соединения редкоземельных элементов с общей формулой $Me(NO_3)_3 \cdot n\,H_2O$ образуют кристаллы триклинной системы (пространственная группа $C_i' - P_i$).

Эти соединения распадаются на две изоморфные группы. Внутри каждой изоморфной группы параметры решеток весьма близки и могут быть разделены лишь прецизионными методами. В работе даны точные значения параметров для некоторых из этих соединений. Высказано предположение, что принадлежность кристаллогидрата редкоземельного элемента с одинаковым радикалом к той или иной изоморфной группе определяется только количеством кристаллизационной воды. Даны координаты атомов металла в решетках азотнокислых самария и лантана.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
14. VI. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Иверонова, В. П. Тарасова и М. М. Уманский, Изв. АН СССР сер. физ. 15, 164, 1951.
2. В. И. Иверонова, В. П. Тарасова и М. М. Уманский, Вестн. Московского университета, № 8, 37, 1951.
3. М. М. Уманский и С. С. Квитка, Изв. АН СССР, сер. физ. 15, 147, 1951.

КАПИЛЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ РАЗЛИЧНЫХ ПАРОВ НА КРУПНОПОРИСТОМ СИЛИКАГЕЛЕ

Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит и А. В. Киселев

В учении об адсорбции часто противопоставляются полимолекулярная адсорбция и капиллярная конденсация. Это противопоставление появилось благодаря, с одной стороны, некритическому применению формулы Томсона к таким изотермам или частям (начальным) изотерм, которые не соответствуют капиллярной конденсации, что приводило к величинам радиусов пор, близким или даже меньшим размеров адсорбирующихся молекул. С другой стороны, этому противопоставлению способствовало увлечение, в особенности в американской литературе, теорией полимолекулярной адсорбции, в результате которого делались попытки описания изотерм адсорбции паров пористыми телами на всем интервале относительных давлений на основе только этой теории. Такое противопоставление, однако, не имеет смысла, так как если первичный адсорбционный процесс, по крайней мере для крупнопористых адсорбентов, зависит главным образом от величины и природы поверхности, то завершение его в области больших относительных давлений определяется в основном структурой пор адсорбента. В работах по исследованию строения адсорбентов адсорбционно-структурным методом [1] и по исследованию влияния их структуры на адсорбционные свойства по отношению к различных парам и растворенным веществам мы придерживались именно такого взгляда. Анализируя изотермы адсорбции на адсорбентах разных структурных типов [2], мы пользовались для описания различных их частей обоими этими представлениями, которые не противоречат, но дополняют друг друга. В настоящее время все большее число работ в этой области следует такому пути (см., например, [3—6]).

В 1945 г. одним из авторов [7,8] было получено общее соотношение между работой сокращения поверхности s' адсорбционной пленки в порах произвольной формы, происходящем при сорбции в них пара, и работой сорбции, т. е. работой перехода пара от исходного состояния равновесия с жидкостью в объеме к равновесию с жидкостью в пленке:

$$-\sigma' ds' = A_a da, \qquad (1)$$

где σ' — поверхностное натяжение на границе жидкая пленка — пар, A_a — дифференциальная работа адсорбции пара (разность химических потенциалов нормальной и сорбированной в порах жидкости) и a — сорбируемое количество*. Это уравнение описывает капиллярную конденсацию в порах любой формы и на пленках любой толщины, которые можно термодинамически рассматривать как объемную фазу.

Применение этого уравнения возможно в двух направлениях: во-первых, для определения величины поверхности адсорбционной пленки в порах:

$$s' = \int_a^{a_s} \frac{A_a da}{\sigma'}, \qquad (2)$$

* Позже эта формула была дана также Хиллом [9].

где a и a_s — адсорбированные количества, соответствующие данному состоянию жидкой пленки (a) и насыщению (a_s), т. е. заполнению пор жидкостью; во-вторых, для определения величины эффективных размеров пор (формула Томсона является частным случаем формулы (1) [7,8]).

Вычисление s' по (2) требует, строго говоря, учета зависимости σ' от a, т. е. от кривизны поверхности. Эта зависимость была термодинамически выведена Гиббсом [10], который дал следующее приближенное выражение:

$$\ln \frac{\sigma'}{\sigma} = \frac{\Gamma}{\gamma'' - \gamma'}(c_1 + c_2), \tag{3}$$

где σ' и σ — поверхностные натяжения жидкости в случае кривой и плоской поверхности, Γ — величина адсорбции жидкости на границе с ее паром, c_1 и c_2 — главные кривизны поверхности s', а γ'' и γ' — плотности жидкости и пара. Величина Γ весьма мала, поэтому σ' близко к σ, т. е. мало зависит от кривизны поверхности*. К тому же выводу пришел Хилл [9] при помощи метода статистической механики. Для аргона при $r = 15$ Å он получил (в нулевом приближении) величину σ', которая лишь на 1% больше величины σ. В пользу этого же заключения говорят результаты калориметрических измерений энергии поверхности адсорбционных пленок [11, 12], а также наши измерения абсолютной зависимости дифференциальных теплот адсорбции от заполнения поверхности [13, 14], из которых следует, что после покрытия поверхности всего лишь двумя слоями молекул теплота адсорбции становится весьма близкой к теплоте конденсации. Это позволяет применять формулу (2) в удобном для расчета величины s' виде:

$$s' \approx \frac{1}{\sigma} \int\limits_{a}^{a_s} A_a \, da, \tag{4}$$

причем интеграл легко находится графически из изотермы. Нижний предел интегрирования, т. е. начало капиллярной конденсации, для однороднокрупнопористых адсорбентов можно приближенно оценить по началу капиллярно-конденсационного гистерезиса [1,15], что следует из сопоставления абсолютных изотерм адсорбции на пористых и непористых телах [16]. До начала капиллярно-конденсационного гистерезиса абсолютные изотермы для крупнопористых силикагелей близки к абсолютной изотерме полимолекулярной адсорбции на непористом кварце.

Формула (4) была применена для ряда полученных нами и приведенных в литературе адсорбционно-десорбционных изотерм, причем величины s' для однороднокрупнопористых адсорбентов (второго структурного типа [2]) близки для пленок, образующихся при адсорбции разных паров, а также близки к величине удельной поверхности скелета s, полученной независимыми методами [1, 15, 17].

Для более глубокого анализа допущений теории капиллярной конденсации мы предприняли исследование адсорбционно-десорбционных изотерм паров многих веществ, резко отличающихся по своим молекулярным и химическим свойствам, на серии адсорбентов различной структуры. В настоящей работе исследованы адсорбционно-десорбционные изотермы семи различных паров на первом, наиболее крупнопористом образце силикагеля эталонного ряда [18].

---

* Даже принимая для Γ тот же порядок величины, что для адсорбции поверхностно-активных растворенных веществ, т. е. $\Gamma = 10^{-10}$ моля/см^2, получаем в случае сферической поверхности отличие σ' от σ для воды при радиусе $r = 100$ Å лишь на 0,35% и при $r = 15$ Å на 2,5%.

Сводка расчетов s' и сопоставление их с s на основе анализа литературных данных уже были сделаны нами ранее [17], поэтому в этой работе приводится только обработка наиболее полных новых литературных данных для аналогичного случая: адсорбции большого числа различных паров на однороднокрупнопористом силикагеле с известной поверхностью скелета s [5, 6].

ПРИМЕНЕННЫЙ СИЛИКАГЕЛЬ И АДСОРБИРУЕМЫЕ ВЕЩЕСТВА

Однороднокрупнопористый силикагель (первый образец эталонного ряда [18]) был приготовлен И. Е. Неймарком с сотрудниками и исследован в работе [19] адсорбционным методом, под электронным микроскопом и методом вдавливания ртути. Все эти методы привели к заключению о том, что этот силикагель представляет однороднокрупнопористый образец.

Некоторые структурные характеристики этого силикагеля, полученные не адсорбционными методами, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Структурные характеристики примененного силикагеля (образец Е), полученные неадсорбционными методами

Общий объем пор (по плотностям) см³/г	Наиболее вероятный размер пор d, Å	
	По электронному микроскопу	По вдавливанию ртути
1,68	200	<300

Позже этот же образец был исследован при помощи метода рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами Е. А. Порай-Кошицем и его сотрудниками [20]. Метод рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами для обычных однороднокрупнопористых силикагелей, например для силикагеля К [20] — третьего образца нашего эталонного ряда [18], и для силикагеля А, исследованного в работе [21], дает величины областей неоднородности, весьма близкие к размерам пор, полученным по капиллярной конденсации паров. Этим силикагелям, по нашим представлениям [22, 18], соответствует упрощенная модель из первичных шаровидных частиц, упакованных с координационным числом 4 — 5, для которой размер частиц близок к размеру связанной с капиллярно-конденсационным гистерезисом шаровидной части пор [22]. В силикагеле, примененном в настоящей работе, размер частиц примерно вдвое меньше размера пор, частицы упакованы рыхло. Для этого силикагеля метод рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами указал на узкое распределение областей неоднородности по размерам и для диаметра этих областей дал в среднем 128 Å [20]. По мнению авторов этой работы, в данном случае законно предположение, что рентгенографически был определен размер частиц, а не размер пор.

Таким образом, независимо от адсорбционных методов можно сказать, что образец действительно является однороднодисперсным со средним размером пор около 200 Å.

На этом же силикагеле при помощи установки, построенной В. П. Древингом в лаборатории адсорбции Московского университета, А. П. Карнауховым и Е. В. Храповой была снята изотерма адсорбции паров азота при температуре его кипения, откуда была определена удельная поверхность скелета силикагеля $s = 315$ м²/г (по методу Брунауера, Эмметта и Теллера при величине молекулярной площади азота в плотном монослое $\omega_0 = 16{,}2$ Å²).

В настоящей работе на этом образце силикагеля при помощи уже описанной установки [23] с весами Мак-Бэна — Бакра нами были сняты

адсорбционно-десорбционные изотермы для паров воды, метилового спирта, бензола и гептана, что с ранее снятыми изотермами адсорбции паров изопентана [24], триэтиламина [25], а также с изотермой азота составляет всего семь изотерм различных паров, резко отличающихся по своим химическим свойствам и молекулярным константам. В табл. 2

Таблица 2

Молярные объемы и поверхностные натяжения примененных жидкостей

Жидкость	Температура опытов, °C	Молярный объем v_m см³/моль	Поверхностное натяжение σ дин/см
Вода	19,55	18,03	72,82 [26]
Азот	—195,7	34,8	8,88 [27]
Метиловый спирт	19,7	40,45	22,61 [28]
Бензол	20,0	88,73	28,88 [26]
Изопентан	13,0	115,1	15,76 [29]
Триэтиламин	20,0	138,8	20,66 [31]
н-Гептан	20,0	146,4	20,28 [30,32]

приведены соответствующие константы, использованные в дальнейших расчетах*. Вещества расположены в порядке роста молярных объемов.

АДСОРБЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННЫЕ ИЗОТЕРМЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены адсорбционно-десорбционные изотермы на примененном силикагеле для семи исследованных паров, причем адсорбция выражена в миллимолях на грамм. Из рисунка видно, что в начальной, чисто адсорбционной части изотерм, где сильно сказывается влияние природы и состояния поверхности силикагеля и адсорбирующихся веществ, изотермы резко отличаются по своей форме. В области же больших относительных давлений p/p_s во всех случаях имеется вполне сходный и воспроизводимый адсорбционно-десорбционный гистерезис.

В настоящей работе начальные участки изотерм подробно не рассматриваются и приводятся лишь результаты обработки капиллярно-конденсационной части полученных изотерм методами теории капиллярной конденсации.

1. Объем жидкости, сорбируемый при насыщении, v_s

На рис. 2 представлены те же изотермы, что и на рис. 1, но адсорбция выражена в см³ жидкости, сорбированной на 1 г силикагеля. Из этого рисунка видно, что в процессе капиллярной конденсации, характеризуемом гистерезисной петлей, во всех случаях заполняется приблизительно одинаковый объем пор, составляющий от 85 до 95% от всего объема v_s, сорбируемого при насыщении. Полученные для разных веществ величины v_s приведены в табл. 3. Эти величины для всех паров близки друг к другу (правило Гурвича), а также к объему пор, полученному из определения кажущейся и истинной плотностей [19] (см. табл. 1). Никакого определенного хода этих величин с изменением молекулярных констант жидкостей не наблюдается.

---

* В наших прежних работах принимались несколько иные значения некоторых из этих констант.

Таблица 3

Капиллярно-конденсационные характеристики структуры примененного силикагеля (удельная поверхность его скелета $s=315$ м²/г)

Жидкость	v_s, см³/г	s', м²/г	Средняя толщина адсорбционного слоя к началу гистерезиса τ, Å	Наиболее вероятный диаметр пор	
				d_T, Å	$d_T+2\tau$, Å
Вода	1,66	275	2	226	230
Азот	1,76	315	10	200	220
Метиловый спирт . . .	1,73	290	5	248	258
Бензол	1,70	305	4	168	176
Изопентан	1,67	315	8	164	180
Триэтиламин	1,64	310	7	196	210
н-Гептан	1,74	330	5	176	186
Среднее . . .	1,70±0,04	305±10			210±25

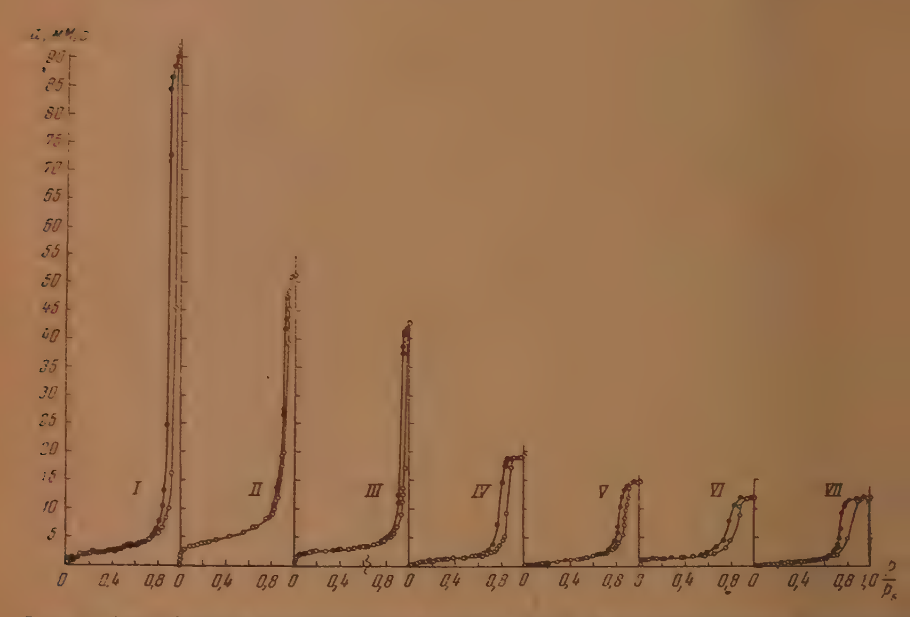


Рис. 1. Адсорбционно-десорбционные изотермы паров на крупнопористом силикагеле: *I* — вода ($t=19,55°$), *II* — азот ($t=-195,7°$), *III* — метиловый спирт ($t=19,7°$), *IV* — бензол ($t=20,0°$), *V* — изопентан ($t=13,0°$), *VI* — триэтиламин ($t=20,0°$), *VII* — н-гептан ($t=20,0°$). Черные точки — десорбция

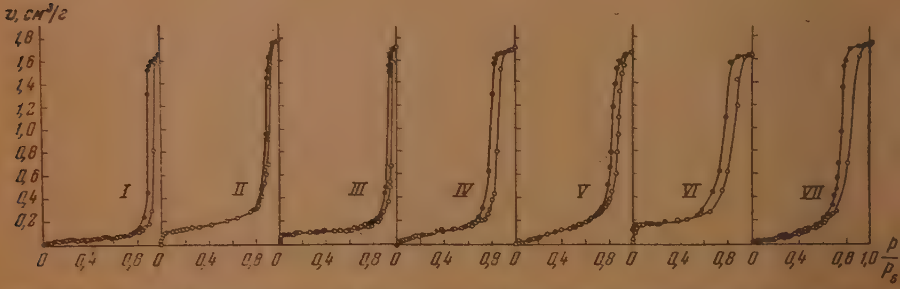


Рис. 2. Те же изотермы, что и на рис. 1, но адсорбция выражена в см³ жидкости на 1 г силикагеля. Обозначения паров те же, что и на рис. 1

2. Удельная поверхность адсорбционной пленки s', образующейся к началу гистерезиса

По формуле (4) были вычислены величины s' (среднее из результатов, полученных по адсорбционной и десорбционной ветвям [1, 15]*). Эти величины также приведены в табл. 3. Они довольно мало отличаются друг от друга и вряд ли можно пока говорить о каком-либо определенном ходе этих величин в зависимости от величины молярного объема или поверхностного натяжения, за исключением, может быть, воды и, в меньшей степени, метилового спирта, однако и в этом случае отклонения величин s' от среднего значения и от s невелики. Таким образом, величины s' практически не зависят от природы жидкости. Средняя величина $s' = 305 \pm 10$ м²/г весьма близка к поверхности скелета $s = 315$ м²/г, определенной независимым методом по начальной чисто адсорбционной части изотермы адсорбции паров азота.

3. Размеры пор силикагеля

Так как для этого силикагеля размеры пор были оценены на основании независимых неадсорбционных методов (см. табл. 1), то представляло интерес определение для него этих величин из адсорбционных данных. Эффективные размеры пор могут быть оценены, исходя из представления о круглых цилиндрических капиллярах**, двумя путями. Один из них связан с применением формулы Томсона.

Относительно возможности применения для определения размеров пор формулы Томсона (являющейся частным случаем общего уравнения (1) [7, 8]) существуют противоположные точки зрения, уже обсужденные в статье С. П. Жданова [3], поэтому мы не будем на них останавливаться. Мы считаем, как и ранее, что уравнение Томсона является удовлетворительным средством для оценки размеров пор, заполняющихся в области капиллярно-конденсационного гистерезиса. Следуя этому пути, мы можем из десорбционной ветви изотермы*** рассчитать по формуле Томсона

$$d_T = -\frac{4\sigma v_m}{RT \ln \frac{p}{p_s}}, \qquad (5)$$

эффективные (для цилиндрических капилляров) диаметры пор d_T и построить кривые $v(d_T)$, а также кривые распределения объема пор по их эффективным диаметрам.

Полученные значения диаметров пор d_T следует далее увеличить на толщину предварительно адсорбированного слоя 2τ: деление адсорбированного к началу гистерезиса объема жидкости на величину удельной поверхности дает удовлетворительную оценку этой величины для однороднопористых адсорбентов. Результаты этой оценки приведены в табл. 3****.

---

* Более детальный теоретический анализ гистерезисной петли и капиллярной конденсации можно будет сделать на модельных адсорбентах, полученных из непористых частиц правильной геометрической формы [22].

** Уточнение представлений о структуре пор, связанной со структурой скелета, сделано в работе [22], в которой выдвинуто представление о корпускулярном строении силикагелей.

*** Преимущества расчета по десорбционной ветви было показано С. П. Ждановым [3, 33].

**** Трудности, возникающие при расчете для неоднороднопористых адсорбентов, видны из работы [34].

На рис. 3 слева представлены полученные из наших изотерм структурные кривые, а справа — соответствующие кривые распределения. Последние характеризуются довольно узким пиком, указывающим на однородную пористость образца в соответствии с результатами неадсорбционных методов [19, 20]. Из рис. 3 видно, что положение максимума кривых распределения, вычисленных из изотерм большинства паров, близко друг к другу. Это положение сильно смещено лишь для метилового спирта и в меньшей степени для воды, однако, как и в случае величины s^*, пока еще нет достаточных оснований для того, чтобы связать это смещение с особенностями природы этих жидкостей; в этом направлении

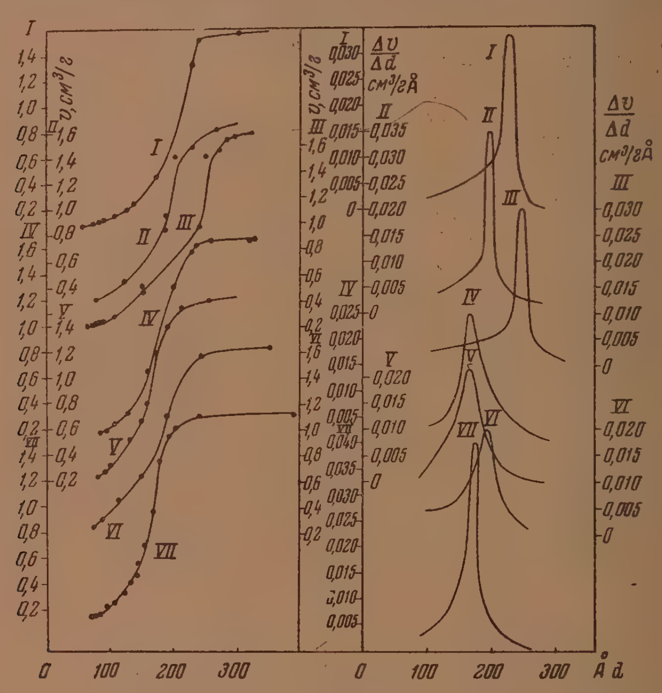


Рис. 3. Слева — структурные кривые силикагеля, полученные по десорбционным ветвям изотерм рис. 2 для разных паров. Справа — кривые распределения объема пор силикагеля по их размерам, определенные из структурных кривых, приведенных слева

нужны дальнейшие детальные исследования. В табл. 3 приведены величины d_T и $d_T + 2\tau$, соответствующие максимумам кривых распределения.

Другой путь заключается в применении соотношения, связывающего (также для круглых цилиндрических капилляров) объем пор v_s с их поверхностью

$$d_s = \frac{4v_s}{s}. \tag{6}$$

Величина d_s, рассчитанная по этой формуле, составляет 215 Å. Таким образом, средняя величина $d_T + 2\tau = 210$ Å очень близка к величине $d^s = 215$ Å, а также к величинам, полученным неадсорбционными методами (табл. 1).

Для несколько более тонкопористых силикагелей размеры пор близки к размерам частиц [22,18]. Для величины радиуса пор таких силикагелей сопоставление данных, полученных по методу рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами и по капиллярной конденсации паров

[20, 21], приводит к близким результатам. Близкие результаты по этим методам были получены Е. А. Порай-Кошицем и С. П. Ждановым [35, 36] для пористых стекол.

Все это подтверждает ценность уравнения Томсона (5), а также уравнения (6), как достаточно надежных средств для оценки размеров пор однороднокрупнопористых адсорбентов, хотя и основанных на упрощенном представлении о их форме. Действительное соотношение между объемом и поверхностью пор несколько отличается от соответствующего соотношения для круглых капилляров и для шаровидных полостей, как это следует из представлений о связи между структурой пор и структурой скелета силикагелей [22, 18].

Следует отметить в связи с этим новый способ построения кривых распределения, данный недавно в работе Хигути [37]. На основании понижения упругости пара над жидкостью в капиллярах Хигути вывел соотношение между понижением температуры замерзания жидкости в порах и их радиусом (аналогично понижению температуры замерзания растворов). Непосредственные калориметрические измерения теплоемкости адсорбентов, содержащих разные количества адсорбируемого вещества, действительно показали это понижение и подтвердили его зависимость от размеров пор.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОБРАБОТКИ НЕКОТОРЫХ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

В 1948 г. мы опубликовали результаты определения величин s' и сопоставления их с величинами s для ряда адсорбентов, для которых в литературе были приведены адсорбционно-десорбционные изотермы [17]. Такие же расчеты были сделаны позже для ряда полученных в нашей

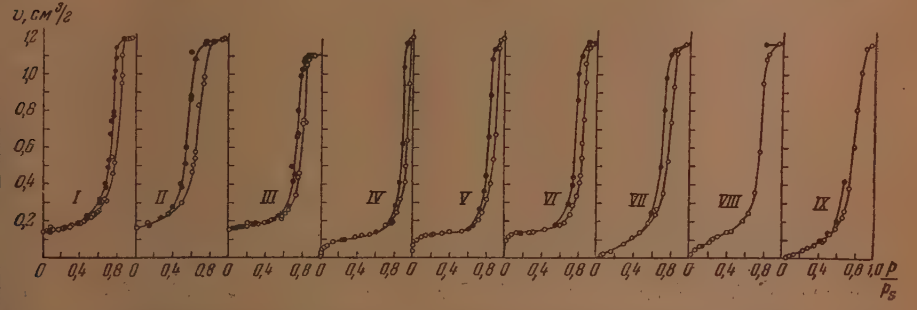


Рис. 4. Адсорбционно-десорбционные изотермы различных паров на однороднокрупнопористом силикагеле I по данным работ [5,6]: *I* — диэтиламина, *II* — дибутиламина, *III* — н-бутиламина, *IV* — метилового спирта, *V* — этилового спирта, *VI* — н-пропилового спирта, *VII* — гексана, *VIII* — бензола и *IX* — четыреххлористого углерода. Черные точки — десорбция. Величины адсорбции выражены в см³ жидкости на 1 г силикагеля

лаборатории [23] и полученных Н. М. Камакиным [38] изотерм, которые привели к тем же выводам. В настоящее время имеется возможность произвести эти расчеты для однороднокрупнопористого силикагеля, на котором Бартелем и его сотрудниками [5, 6] были сняты адсорбционно-десорбционные изотермы для ряда различных паров. Удельная поверхность s скелета этого силикагеля была определена этими авторами по адсорбции паров азота, принимая $\omega_0 = 16{,}2$ Å², и равна 320 м²/г. На рис. 4 представлены эти изотермы, причем адсорбцию мы выразили в см³ жидкости на грамм. Этот рисунок вполне сходен с нашим рис. 2. На рис. 5 представлены вычисленные нами из изотерм рис. 4 кривые распределения объема пор по их диаметрам d_T, они указывают на однородную пористость примененного этими авторами образца. Максимумы кривых распределения для шести различных паров лежат очень близко. Несколько

смещена кривая, вычисленная из изотермы для метилового спирта, но в меньшей степени, чем на рис. 3.

В табл. 4 приведены вычисленные нами из изотерм рис. 4 величины v_s и s' [по уравнению (4)], а также величины d_T и $d_T + 2\tau$.

Все эти величины мало отличаются при переходе от одного пара к другому. Средняя величина $v_s = 1{,}18$ см³/г близка к объему пор, определенному из плотностей (1,1 см³/г), а средняя величина $s' = 310$ м²/г близка к удельной поверхности скелета $s = 320$ м²/г. Средняя величина $d_T + 2\tau = 134$ Å близка к $d_s = 4v_s / s = 148$ Å*. Таким образом, обработка приведенных в этих работах данных подтверждает сделанные нами ранее выводы о пригодности методов определения поверхности пленки по уравнению (4) и размеров пор по (5) и (6), основанных на теории капиллярной конденсации.

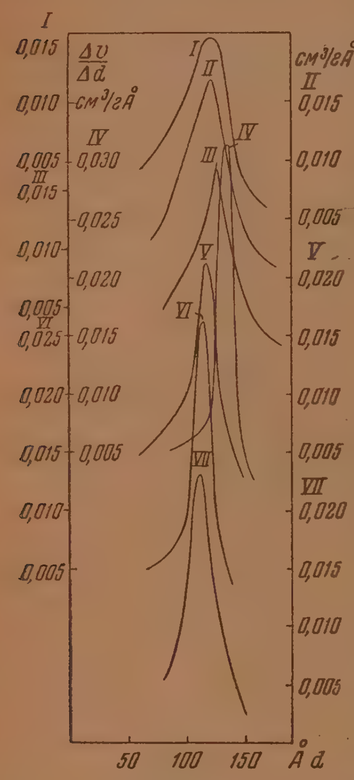


Рис. 5. Кривые распределения объема пор силикагеля I, примененного в работах [5,6], вычисленные нами из десорбционных ветвей изотерм рис. 4. Обозначения паров те же, что и на рис. 4

О МЕТОДЕ РАСЧЕТА s', ПРЕДЛОЖЕННОМ ФУ И БАРТЕЛЕМ

Остановимся теперь на предложенном Фу и Бартелем [39, 40, 6] методе определения поверхности адсорбционной пленки. Авторы пишут, что «в методе Фу и Бартеля полная свободная поверхностная энергия разрушения такой жидкой пленки вычисляется при помощи уравнения Гиббса и делится на поверхностное натяжение жидкости». Однако именно такой расчет уже неоднократно [7, 8, 15, 17, 41, 42] выполнялся нами при применении данной еще в 1945 г. формулы (4), поэтому прежде всего этот метод не нов**. Кроме того, в способе оценки Фу и Бартеля «полной свободной поверхностной энергии» пленки содержится термодинамическая ошибка, повторяемая со времени работы Бэнхема [44] и заключающаяся в отождествлении изменения свободной энергии при адсорбции паров (работы адсорбции) $-\Delta F = A$ с «поверхностным давлением» адсорбционной пленки φ. Как было показано одним из нас [45, 46], при интегрировании уравнения Гиббса получаются величины φ, отличающиеся от величины полной работы адсорбции A. Только при $p = p_s$ $\varphi_s = A_s$, но при всех $p < p_s$ $\varphi < A$. Помимо этой термодинамической неточности вычисление величин φ более громоздко, чем графическое вычисление величин $A = -\int\limits^{a} RT \ln \frac{p}{p_s} da$. Далее использованная Бартелем и Фу оценка начала «разрушения жидкой пленки» построением графика зависимости $\lg(s\varphi)$ от $-\lg \frac{p}{p_s}$ и экстраполяцией двух линейных (для адсорбционной области и для области капиллярной конденсации) участков этого графика до пересечения, когда в действительности имеется плавная кривая, является и неудобной, и менее обоснованной по сравнению с принятой нами оценкой начала капиллярной конденсации в гелях по началу гистерезиса. Кроме того, в области гистерезиса как адсорбционная, так и

---

* В работе [6] эта формула применена для определения s через $d_T + 2\tau$. Однако в определение τ уже входит величина s.

** Бартель и его сотрудники не ссылаются ни на одну из этих наших работ, так же как и на работу Кистлера, Фишера и Фримена [43], в которой была поставлена задача определения s' на пленках произвольной формы (мономолекулярной толщины, см. [7]).

Таблица 4

Вычисленные нами капиллярно-конденсационные характеристики структуры силикагеля Бартеля и сотрудников (удельная поверхность его скелета $s=320$ м²/г)

Жидкость	v_s см³/г	s', м²/г	τ, Å	d_T, Å	$d_T+2\tau$ Å
Метиловый спирт	1,20	280	4	136	144
Этиловый спирт	1,20	340	5	116	126
Пропиловый спирт	1,20	320	6	116	128
Бензол	1,17	—	—	—	—
н-Бутиламин	1,11	270	7	126	140
Четыреххлористый углерод	1,17	—	—	—	—
Диэтиламин	1,20	340	8	122	138
Гексан	1,18	320	6	112	124
Дибутиламин	1,19	300	7	122	136
Среднее	1,18±0,02	310±25			134±17

десорбционная ветви не представляют цепи равновесных состояний [17, 15], поэтому при оценке работы адсорбции следует брать среднее из результатов расчета по обеим этим ветвям. В методе же Фу и Бартеля расчет ведется лишь по одной ветви. Все это приводит к тому, что полученные авторами величины s' пленки часто оказываются больше s скелета, что не может иметь места в действительности.

Таким образом, появившийся спустя 6 лет после нашего метод Фу и Бартеля, используя ту же идею, является термодинамически менее строгим, а практически менее удобным и менее точным.

Авторы выражают благодарность И. А. Хомяковой за помощь при расчетах.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены основные положения и применения теории капиллярной конденсации паров в порах адсорбентов.

2. Сопоставлены адсорбционно-десорбционные изотермы для семи различных по свойствам паров на однороднокрупнопористом силикагеле с размерами пор около 210 Å.

3. Определены объемы жидкостей, сорбируемые при насыщении, удельные поверхности адсорбционных пленок s', образующихся к началу гистерезиса, и диаметры пор по Томсону с поправкой на толщину адсорбированного слоя. Эти величины соответственно близки к величинам объема пор, удельной поверхности скелета силикагеля s и диаметра пор, определенным независимыми методами.

4. Аналогичные расчеты сделаны для ряда приведенных в литературе адсорбционно-десорбционных изотерм на другом однороднопористом силикагеле. Эти расчеты также подтвердили выводы теории капиллярной конденсации.

5. Какой-либо резкой избирательности в отношении природы пара для капиллярной конденсации в порах однороднокрупнопористых силикагелей не отмечено. Методы теории капиллярной конденсации являются ценным средством изучения структуры пористых адсорбентов.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
14.VI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Киселев, Структура адсорбентов и энергия адсорбции, Диссертация, МГУ, 1950.
2. А. В. Киселев, Журн. физ. химии, 23, 452. 1949.
3. С. П. Жданов, в Сб. «Методы исследования структуры пористых и высокодисперсных тел», Изд-во АН СССР, 1953, стр. 114.

4. R. A. van Nordstrand, W. Kreger, H. E. Ries, Journ. Phys. Coll. Chem., 55, 621, 1951.
5. F. E. Bartell, D. G. Dobay, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 4388, 1950.
6. F. E. Bartell, J. E. Bower, Journ. Coll. Sci., 7, 80, 1952.
7. А. В. Киселев. Успехи химии, 14, 367, 1945.
8. А. В. Киселев, Сборник работ по физической химии, Изд-во АН СССР, 1948, стр. 205.
9. T. L. Hill, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 3923, 1950.
10. Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, стр. 304, Гостехтеоретиздат, М.—Л., 1950.
11. W. D. Harkins, G. Jura, Journ. Amer. Chem. Soc., 66, 919, 1944.
12. А. В. Киселев, К. Г. Красильников, Н. Л. Покровский, Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, К. Д. Щербакова, Журн. физ. химии, 26, 986, 1952.
13. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, А. А. Исирикян, К. Д. Щербакова, ДАН, 77, 625, 1951.
14. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Д. Щербакова, ДАН, 92, 1185, 1953.
15. А. В. Киселев, в «Сб. Методы исследования структуры пористых и высокодисперсных тел», Изд-во АН СССР, 1953, стр. 86.
16. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, В. П. Древинг, М. В. Гурьев, А. В Киселев, О. А. Лихачева, ДАН. 77, 77, 1951.
17. А. В. Киселев, Н. Н. Микос, Журн. физ. химии, 22, 1043, 1948.
18. О. М. Джигит, А. В. Киселев, И. Е. Неймарк, Журн. физ. химии, 28, 1804, 1954.
19. Н. Н. Авгуль. О. М. Джигит, Н. М. Камакин, А. В. Киселев. В. М. Лукьянович, И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн, ДАН, 76, 855, 1951.
20. Е. А. Порай-Кошиц, А. М. Калинина, В. Н. Филиппович, ДАН, 86, 985, 1952.
21. B. Imelik, S. Teichner, J. Carteret, Journ. chim. phys., 48, 438, 1951.
22. А. В. Киселев, ДАН, 98, 431, 1954.
23. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Д. Щербакова. Журн. физ. химии, 26, 977, 1952.
24. В. П. Древинг, А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков. ДАН, 86, 349, 1952.
25. А. В. Киселев, В. В. Куличенко, ДАН, 93, 101, 1953.
26. W. D. Harkins, The Physical Chemistry of Surface Films, N. Y., 1952, стр. 79.
27. E. C. C. Baly, F. G. Donnan, Trans. Chem. Soc., 81, 907, 1902.
28. M. J. Timmermans, M-me Hennaut-Rolend, Journ. chim. phys. 27, 401, 1930.
29. S. G. Rossini, Selected Values of Physical and thermodynamics Properties of Hydrocarbons, Pitsburgh, 1953, стр. 319.
30. J. J. Jasper, E. R. Kerr, F. Gregorich, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 5252, 1953.
31. M. J. Timmermans, M-me Hennaut-Rolend, Journ. chim. phys., 29, 529, 1932.
32. G. Edgar, G. Calingaert, Journ. Amer. Chem. Soc., 51, 1545, 1929.
33. С. П. Жданов, ДАН, 61, 853, 1948.
34. E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, Journ. Amer. Chem. Soc., 73 373, 1951.
35. Е. А. Порай-Кошиц. Ю. Г. Соколов, ДАН, 72, 477, 1950.
36. Е. А. Порай-Кошиц, в Сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел», Изд-во АН СССР, 1953, стр. 5.
37. I. Higuti, J. Iwagami. Journ. Phys. Chem., 56, 921, 1952.
38. Н. М. Камакин, А. В. Киселев, ДАН, 80, 393, 1951.
39. Ying Fu, F. E. Bartell, Journ. Phys. Coll. Chem., 55, 662, 1951.
40. D. G. Dobay, Ying Fu, F. E. Bartell, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 308, 1951.
41. А. В. Киселев, Н. Н. Микос, М. А. Романчук, К. Д. Щербакова. Журн. физ. химии, 21, 1223, 1947.
42. А. В. Киселев, в Сб. «Проблемы кинетики и катализа», 6, 171, Изд-во АН СССР, 1949.
43. S. S. Kistler, E. A. Fischer, I. R. Freeman, Journ. Amer. Chem. Soc., 65, 1909, 1943.
44. D. H. Bangham, N. Fakhoury, A. F. Mohamed, Proc. Roy. Soc. A138, 162, 1932; D. H. Bangham, Trans. Farad. Soc., 33, 805, 1937.
45. А. В. Киселев, Журн. физ. химии, 20, 239, 1946; Acta phys.-chim. URSS, 20, 947, 1945.
46. А. В. Киселев, Успехи химии, 15, 456, 1946.

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИКЕТОПИПЕРАЗИНА

Б. К. Вайнштейн

Электронографическое исследование дикетопиперазина (кольцо: CH_2, OC, NH, HN, CO, CH_2) было предпринято с целью определения положения атомов водорода, один из которых, соединенный с азотом, участвует в образовании водородной связи в кристаллической структуре этого соединения. Структура дикетопиперазина представляет интерес в связи с важной ролью дикетопиперазиновых группировок в строении белка. На рис. 1 представлено в двух проекциях установленное в рентгенографической работе Кори [1] размещение атомов C, N, O в ячейке*. Молекулы уложены цепями в двух «этажах» (слоях). Положение N и O соседних молекул один против другого на расстоянии 2,85Å указывало на наличие водородной связи между этими атомами (штриховые линии на рис. 1, *a*).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Электронографическому исследованию подвергались препараты, приготовленные из водного раствора. Кристаллизуясь на целлулоидной подложке, микрокристаллики дикетопиперазина располагались на ней гранью (010), что соответствует наблюдаемой в макрокристаллах спайности, объясняемой укладкой молекул (рис. 1). При беспорядочной ориентации по азимуту препараты представляли собой таким образом пластинчатую текстуру. Электронограммы, полученные при перпендикулярном положении пленки к пучку, представляют собой систему колец с индексами $h0l$, при наклоне препарата были получены электронограммы типа косых текстур, которые вследствие перпендикулярности оси b (и b^*) подложке (при моноклинности структуры) обладали слоевыми линиями (рис. 2).

Размеры элементарной ячейки (в kX) следующие (в скобках приведены данные рентгенографического исследования Кори):

$$a = 5{,}23_0 \pm 0{,}004\ (5{,}19_2);$$
$$b = 11{,}43 \pm 0{,}03\ (11{,}50_5);$$
$$c = 3{,}96_3 \pm 0{,}003\ (3{,}96_4);$$
$$\beta = 81°55' \pm 10'\ (83° \pm 1°)$$

На электронограммах наблюдались погашения $h0l$, $h \neq 2n$, что подтверждает найденную в [1, 2] пространственную группу $C^5_{2h} - P2_1/a$, характеризуемую наряду с указанными еще погашениями $0k0$, $k \neq 2n$. В нашем случае рефлексы типа $0k0$, расположенные на оси текстуры b^*, были недоступны для наблюдения на снимках типа косых текстур.

---

* Положение атомов H — по данным настоящего исследования.

Структурное исследование было проведено путем построения рядов Фурье потенциала [3]. Оценка интенсивностей I была произведена по методу кратных экспозиций [4]. Были получены серии снимков при перпендикулярном положении препарата к пучку с отношением экспозиций в $\sqrt{2}$ ($\approx 1{,}4$) раз. Снимки типа косых текстур с полным набором рефлексов hkl экспонировались с отношением 1 : 2. В среднем ошибка в определении I составляет около 30%, что дает для ошибки в амплитудах Φ величину $\approx 15\%$.

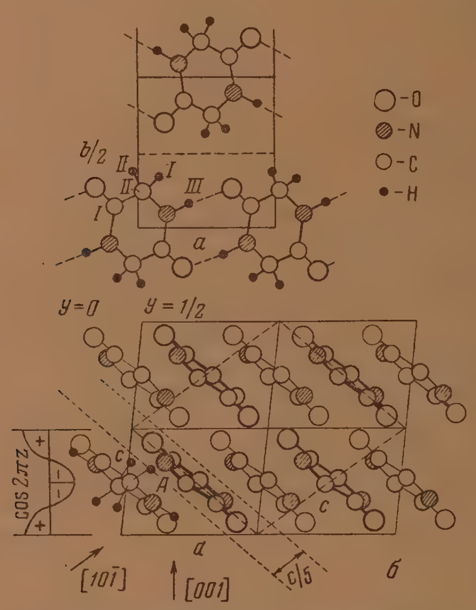


Рис. 1. Структура дикетопиперазина в проекции: a — на грань ab и $б$ — на грань ac (четыре элементарные ячейки)

Переход от наблюдаемых значений I к $|\Phi|$ производился по формуле* [15]:

$$|\Phi_{hkl}| = \sqrt{I_{hkl} / (d_{hk l} d_{h0l} p)}, \tag{1}$$

где d — межплоскостные расстояния, p — фактор повторяемости, который в данном случае был постоянной величиной ($p = 2$). Всего на электронограммах было зафиксировано около 280 отражений. Однако в 25 из них (в большинстве случаев слабых) сливались по два рефлекса. В этих случаях экспериментальное значение интенсивности делилось в отношении, определяемом теоретическим расчетом этой пары амплитуд, причем если одна из них оказывалась заметно меньше, то она отбрасывалась. Кроме того, в ряды были введены не наблюдаемые экспериментально три округленных против теоретических значения амплитуды $0k0$ — 020, 040, 060. Таким образом всего в расчетах было использовано 294 амплитуды (табл. 1 и 2).

---

* При этом под I_{hkl} подразумевается локальная интенсивность в центре дужки электронограммы, если измерять или оценивать визуально интегральную интенсивность дужки, то следует пользоваться другой формулой (см. [5]).

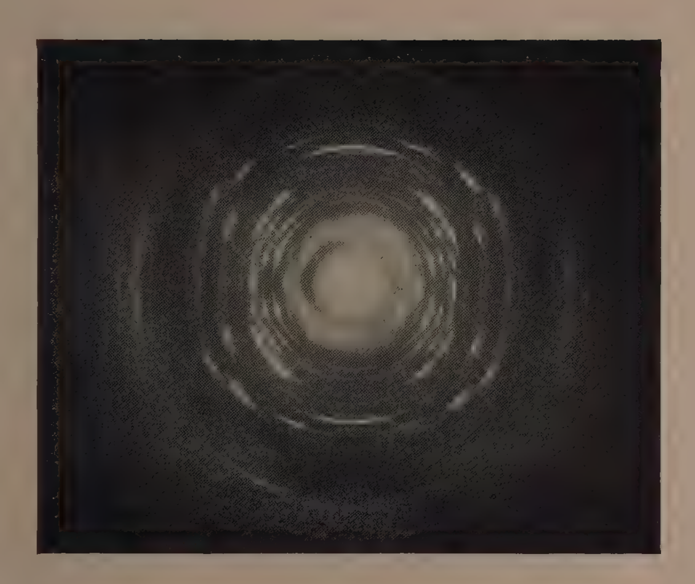


Рис. 2. Электронограмма от текстуры дикетопиперазина. Угол съемки 60°

Таблица 1

Вычисленные и экспериментальные значения амплитуд Φ'_{hk0} *

hk	$\Phi'_{выч(H)}$	$\Phi'_{выч}$	$\Phi'_{эксп}$	hk	$\Phi'_{выч(H)}$	$\Phi'_{выч}$	$\Phi'_{эксп}$
02	113	101	100**	35	—23	—27	25
04	—103	—118	100**	36	40	40	40
06	—39	—30	35**	37	62	55	59
11	74	72	60	38	22	24	25
12	47	25	31	39	40	41	40
13	—4	—26	30	40	6	0	0
14	4	2	5	41	—5	2	6
15	—38	—21	28	42	15	12	15
16	—51	—50	50	43	—14	—18	15
20	—65	—61	80	44	18	20	23
21	—39	—39	51	45	—6	—12	15
22	—65	—72	87	46	—2	1	4
23	—19	—10	16	47	19	21	21
24	—35	—34	21	48	—12	—17	15
25	57	67	76	49	26	26	26
26	18	23	21	51	26	26	20
27	18	13	15	52	—54	—47	35
28	39	36	40	53	16	14	13
29	—44	—49	50	54	—19	—22	16
2.10	30	32	35	55	—2	0	0
31	—8	2	5	56	19	23	17
32	—14	—14	20	60	22	28	25
33	—68	—68	52	64	—19	—21	17
34	17	12	12	65	0	—3	8

* $\Phi'_{выч(H)}$ вычислены без учета рассеяния атомами водорода. $\Phi'_{выч}$ — с учетом.
** Округленные расчетные значения, введенные в ряды.

Теоретические значения амплитуд:

$$\Phi_{hkl} = \sum_i f_{эл_i} A_i ,$$

$$A = \begin{cases} 4 \cos 2\pi (hx + lz) \cos 2\pi kx, & h + k = 2n, \\ -4 \sin 2\pi (hx + lz) \sin 2\pi kx, & h + k \neq 2n, \end{cases} \qquad (2)$$

рассчитывались на основании модели Кори [1], далее они уточнялись с учетом рассеяния атомами водорода. Для расчета были использованы значения атомных факторов рассеяния для электронов $f_{эл}$, приведенные автором в таблицах [6]. В табл. 1 даны значения амплитуд по (2), умноженные на $25 = 100/4$:

$$\Phi'_{khl} = 25\, \Phi_{hkl}.$$

Для сравнения с теоретическими экспериментальные значения амплитуд нормированы по соотношению:

$$\sum |\Phi'_{эксп}| = \sum |\Phi'_{выч}|, \qquad (3)$$

с использованием группы сильных отражений с небольшими $\sin\theta/\lambda$.

Сумма по группе отражений позволяет усреднить ошибки опыта. Температурный фактор при расчете амплитуд не учитывался.

Учет рассеяния атомами водорода (табл. 1) лишь в единичных случаях изменяет знаки; в некоторых случаях этот учет оказывается существенным для объяснения наблюдаемой величины амплитуд. Например, для рефлекса 201 без учета рассеяния атомами водорода $\Phi'_{выч} = -12$, с учетом $= -35$, $\Phi'_{эксп} = 41$; для рефлекса 002 эти цифры следующие:

Экспериментальные значения амплитуд Φ'_{hkl}

hkl	$\Phi'_{эксп}$	*hkl*	$\Phi'_{эксп}$	*hkl*	$\Phi'_{эксп}$	*hkl*	$\Phi'_{эксп}$	*hkl*
001	—65	251	35	$36\bar{1}$	—14	601	—5	$17\bar{2}$
011	30	261	19	$37\bar{1}$	17	611	22	$18\bar{2}$
021	—21	271	19	$38\bar{1}$	—30	621	—14	$19\bar{2}$
031	36	281	—5	$39\bar{1}$	—12	631	12	$1.10\bar{2}$
041	9	291	5	$310\bar{1}$	—22	641	—6	202
051	—40	201	—41	401	—8	002	—38	212
061	13	$21\bar{1}$	19	411	8	012	17	222
071	32	$22\bar{1}$	61	421	17	022	—38	232
111	—190	$23\bar{1}$	0	431	12	032	7	242
121	54	$24\bar{1}$	73	441	27	042	—39	252
131	17	$25\bar{1}$	—13	451	—28	052	—15	262
141	18	$26\bar{1}$	—40	461	—20	062	13	272
151	71	$27\bar{1}$	—25	471	—24	072	14	282
161	—14	$28\bar{1}$	—65	481	25	082	40	292
171	8	$29\bar{1}$	—16	491	0	092	25	2.10.2
181	8	$2.10.\bar{1}$	—10	$40\bar{1}$	—56	0.10.2	15	$20\bar{2}$
$11\bar{1}$	65	311	46	$41\bar{1}$	42	112	10	$21\bar{2}$
$12\bar{1}$	50	321	25	$42\bar{1}$	—38	122	—19	$22\bar{2}$
$13\bar{1}$	80	331	20	$43\bar{1}$	47	132	21	$23\bar{2}$
$14\bar{1}$	—21	341	—20	$44\bar{1}$	0	142	—7	$24\bar{2}$
$15\bar{1}$	4	351	0	$45\bar{1}$	—19	152	0	$25\bar{2}$
$16\bar{1}$	—38	361	—34	$46\bar{1}$	20	162	25	$26\bar{2}$
$17\bar{1}$	—56	371	—9	$47\bar{1}$	—6	172	—16	$27\bar{2}$
$18\bar{1}$	37	381	0	$48\bar{1}$	11	182	18	$28\bar{2}$
$19\bar{1}$	—50	391	—24	$49\bar{1}$	15	192	0	$29\bar{2}$
$110\bar{1}$	35	3.10.1	49	511	—7	$11\bar{2}$	—6	312
201	—51	$31\bar{1}$	—22	521	4	$12\bar{2}$	14	322
211	—13	$32\bar{1}$	25	531	—4	$13\bar{2}$	—59	332
221	—15	$33\bar{1}$	—24	541	9	$14\bar{2}$	0	342
231	0	$34\bar{1}$	7	$51\bar{1}$	—13	$15\bar{2}$	—30	352
241	23	$35\bar{1}$	—10	$55\bar{1}$	10	$16\bar{2}$	—11	362

Таблица 2

с вычисленным знаком

$\Phi'_{эксп}$	*hkl*	$\Phi'_{эксп}$	*hkl*	$\Phi'_{эксп}$	*hkl*	$\Phi'_{эксп}$	*hkl*	$\Phi'_{эксп}$
58	3.10.2	—11	552	0	183	—10	563	—8
26	31$\bar{2}$	68	562	25	203	0	004	0
30	32$\bar{2}$	—58	51$\bar{2}$	—15	213	10	064	—5
18	33$\bar{2}$	0	54$\bar{2}$	10	223	—7	074	—5
109	34$\bar{2}$	0	003	10	233	15	134	—8
—15	35$\bar{2}$	—78	013	8	243	—7	154	—5
44	36$\bar{2}$	28	023	19	253	—5	164	5
—44	37$\bar{2}$	—7	033	8	263	7	11$\bar{4}$	36
—33	38$\bar{2}$	—5	043	40	273	—14	15$\bar{4}$	—13
0	39$\bar{2}$	—7	053	—15	20$\bar{3}$	—64	16$\bar{4}$	8
—30	402	—34	063	—8	21$\bar{3}$	19	224	—6
13	412	—7	073	0	22$\bar{3}$	—35	244	—12
0	422	—15	083	—35	23$\bar{3}$	17	264	10
—20	432	0	093	20	24$\bar{3}$	27	284	15
—15	442	0	113	17	25$\bar{3}$	—10	20$\bar{4}$	15
12	452	23	123	—16	26$\bar{3}$	20	21$\bar{4}$	8
—22	462	0	133	34	27$\bar{3}$	—8	22$\bar{4}$	8
15	472	10	143	0	313	—31	23$\bar{4}$	0
—18	482	12	153	23	323	32	24$\bar{4}$	—10
11	492	—15	163	0	333	0	25$\bar{4}$	—7
0	40$\bar{2}$	37	173	—30	343	15	26$\bar{4}$	—5
—8	41$\bar{2}$	—11	183	—16	353	19	005	—16
26	42$\bar{2}$	8	193	—22	363	7		
—10	43$\bar{2}$	0	1.10.3	—8	31$\bar{3}$	—21		
27	44$\bar{2}$	—28	11$\bar{3}$	—8	353	9		
22	45$\bar{2}$	0	12$\bar{3}$	7	403	—8		
10	46$\bar{2}$	—13	13$\bar{3}$	—17	443	6		
—12	512	0	14$\bar{3}$	6	42$\bar{3}$	16		
—12	522	—5	153	5	513	21		
—12	532	—5	163	—12	543	—12		
—13	542	5	173	7	553	—5		

— 22, — 36, 38; для 201: — 69, — 50; 51; 120: + 47, + 25,31. Конечно, в большинстве рефлексов такого заметного влияния нет; в некоторых случаях наблюдаемые величины, повидимому, вследствие ошибок в оценке интенсивностей идут в обратном по сравнению с вычисленными значениями порядке.

ПОСТРОЕНИЕ РЯДОВ ФУРЬЕ

Суммирование рядов Фурье было проведено на штрипсах с делением ребра ячейки на 60 частей.

Первой была построена проекция потенциала структуры дикетопиперазина на плоскость *ac*

$$\varphi'(xz) = \sum_{hl} \Phi_{h0l} \cos 2\pi (hx + lz). \qquad (4)$$

Расположение атомов на этой проекции (рис. 3, ср. рис. 1, *б*) неудобно для анализа вследствие перекрывания, однако это построение было проведено в качестве первого этапа исследования, подтвердившего правильность модели Кори. Положения атомов (в том числе и водородных), полученные далее из трехмерного синтеза, отмечены на этой и других проекциях крестиками. Даже в этой неблагоприятной проекции атомы водорода оказывают заметное влияние на распределение потенциала.

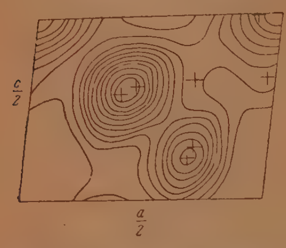


Рис. 3. Проекция потенциала структуры дикетопиперазина на грань *ac* (в условных единицах)

Наиболее удобной из проекций на координатные грани является проекция $\varphi'(xy)$ вдоль [001] на грань *ab*. Построение ее по зоне отражений Φ'_{hk0} дало картину рис. 4, *а* отвечающую рис. 1, *а* (изображена симметрически независимая область). Для сравнения на рис. 4, *б* приведена заимствованная из работы Кори [1] аналогичная проекция электронной плотности; при сопоставлении их интересно иметь в виду, что число амплитуд, привлеченных для построения синтеза, в обоих случаях примерно одинаково (около 50).

На рис. 4, *а* совершенно отчетливо выявляются водородные атомы как в группировке CH_2, так и в NH; однако они не дают изолированных пиков, образуя «выступы» потенциала тяжелых атомов. Это связано с тем обстоятельством, что направления связей с водородными атомами не перпендикулярны плоскости проекции, на которой расстояния от тяжелых атомов до H оказываются порядка 0,7—0,8 kX. В отношении определения положения атома водорода в структурном анализе вообще существует та дополнительная трудность, что расстояния до него (порядка 1 kX) являются кратчайшими из всех возможных межатомных расстояний. Поэтому в случае применения метода проекций, когда на расстояниях порядка 0,7 kX не разделяются обычно даже тяжелые атомы, можно рассчитывать на образование изолированного пика водорода лишь при проектировании перпендикулярно связи. Если таких условий нет, то нахождение положения пика атома водорода возможно лишь путем «вычитания» пиков тяжелых атомов.

Как видно из рис. 1, *б*, молекулы расположены своими плоскостями близко к плоскости (101), проектирование на нее вдоль направления [10$\bar{1}$] дало бы почти неискаженное изображение молекул.

Однако построение такой проекции обычным путем (по зоне отражений Φ_{hkh}) явилось бы нецелесообразным. На плоскость проекции в этом случае попали бы изображения молекул, содержащихся в удвоенной элементарной ячейке с периодами *A* и *C*, изображенной штриховыми

линиями на рис. 1, *б*, т. е. на высоте $y=0$ и $y=1/2$ мы имели бы наложение изображений двух цепей молекул, сдвинутых на $A/2$. Разделения этих изображений можно добиться, используя метод поясных проекций [7, 8], т. е. проектируя на плоскость (101) не все содержимое элементарной ячейки, а часть его, заключенную в определенном поясе. В данном случае за толщину пояса, изображенного пунктирными линиями на рис. 1, *б*, была выбрана величина $C/5$; следовательно, поясная проекция потенциала определяется формулой

$$\varphi'(XY) = \int_{-C/10}^{+C/10} \varphi(XYZ)\,dZ, \qquad (5)$$

где большими буквами обозначены координаты новой ячейки с периодами ABC ($B=b$); преобразование индексов при этом следует из соотношений:

$$L = h + l;\quad H = h - l$$
$$(H + L = 2n);\quad K = k.$$

Подстановка общей формулы разложения Фурье для $\varphi(XYZ)$ в (5) приводит к следующему выражению для коэффициентов ряда Фурье поясной проекции:

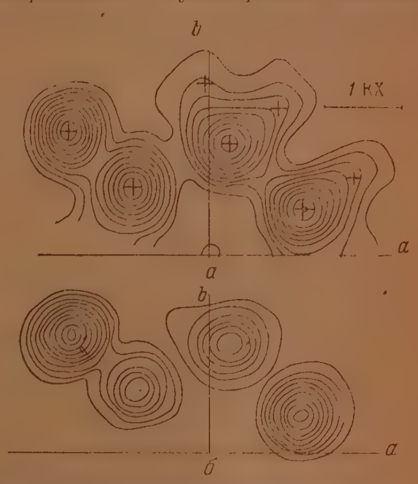


Рис. 4. *а* — проекция потенциала и *б* — электронной плотности (по [1]) на грань *ab*. Проекция потенциала в V. kX, линии проведены через 15 V·kX, первая линия **15 V·kX**

$$B_{HK} = \frac{2}{5}\Phi_{HK0} + \sum_{L}\frac{1}{L\pi}\frac{\sin 2\pi L}{5}(\Phi_{HKL} + \Phi_{HK\bar{L}}). \qquad (6)$$

При этом 294 амплитуды Ф образовали 116 коэффициентов B. Затем суммирование идет обычным путем:

$$\varphi'(XY) = \sum_{HK} B_{HK}\cos 2\pi(HX + LZ). \qquad (7)$$

Результат*, размноженный с учетом элементов симметрии, представлен на рис. 5.

Группировка CH_2 расположена в плоскости, перпендикулярной плоскости дикетопиперазинового кольца, поэтому H_I и H_{II} на этой проекции сливаются друг с другом и с атомом углерода, однако атом H_{III} группы NH_{III}, направление связи в которой теперь почти перпендикулярно направлению проектирования, выявился четко и дал изолированный пик. Хорошо виден общий характер укладки молекул в цепи и водородные связи N — H . . . O между молекулами.

---

* Из рис. 1 видно, что при выбранном поясе должно получиться изображение цепи молекул, расположенных на высоте $y=1/2$, для удобства сравнения с рис. 4 — обычной проекцией — на рис. 5 приведено изображение цепи, находящейся на высоте $y=0$, симметрически связанной с цепью $y=1/2$ операцией скользящего отражения в плоскости a ($y=1/4$).

Наиболее точные и интересные результаты дает построение трехмерных рядов Фурье. Суммирование здесь удобно вести по схеме

$$\varphi(xyz) = \sum_{hkl} \Phi_{hkl} \cos 2\pi (hx + ky + lz) = \\ = \sum_{l} \varphi'_{\cos l} \cos 2\pi lz - \sum_{l} \varphi'_{\sin l} \sin 2\pi lz, \tag{8}$$

где

$$\varphi'_{\cos l}(xy) = \sum_{h,\,k;\ l=\text{const}} \Phi_{hkl} \cos 2\pi (hx + ky), \tag{9}$$

$$\varphi'_{\sin l}(xy) = \sum_{h,\,k;\ l=\text{const}} \Phi_{hkl} \sin 2\pi (hx + ky). \tag{10}$$

Промежуточные этапы суммирования — функции $\varphi'_{\cos l}$ и $\varphi'_{\sin l}$ — представляют самостоятельный интерес. Нетрудно видеть, что $\varphi'_{\cos 0}$ есть не

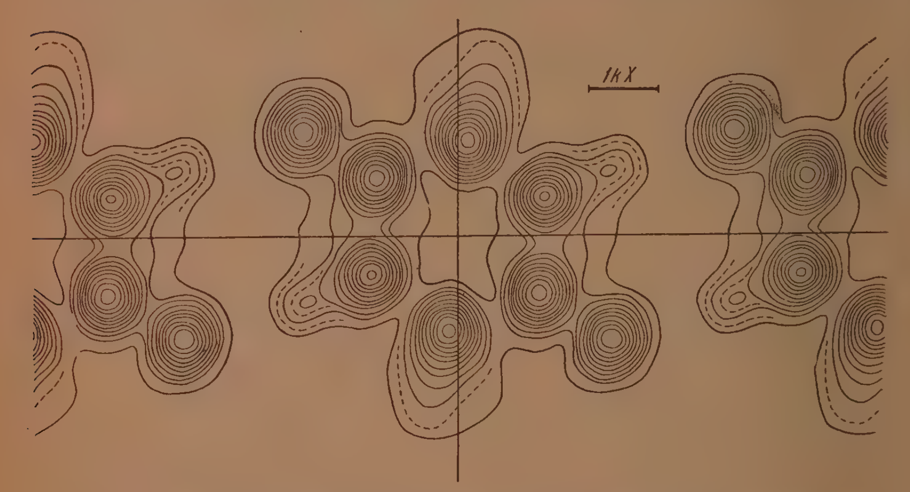


Рис. 5. Поясная проекция структуры дикетопиперазина — почти неискаженное изображение цепи молекул (в условных единицах)

что иное, как обычная проекция потенциала на плоскость ab, получаемая суммированием по зоне Φ_{hk0}; $\varphi'_{\sin 0} = 0$; остальные φ'_l являются условными проекциями структуры на плоскость ab:

$$\varphi'_{\cos l} = \int_0^1 \varphi(xyz) \cos 2\pi lz dz; \quad \varphi'_{\sin l} = \int_0^1 \varphi(xyz) \sin 2\pi l zdz.$$

При проектировании потенциал здесь умножается на фазовый множитель $\cos 2\pi lz$ или $\sin 2\pi lz$ (для $\cos 0$ этот фазовый множитель всюду равен единице). Следовательно, изображение атома на проекции зависит от его координаты z, которая определяет высоту пика и его знак в зависимости от попадания атома в (+) или (—) данной гармоники. В качестве примера на рис. 1, *б* проведена гармоника $\cos 2\pi \cdot 1 z$, определяющая знаки пиков условной проекции $\varphi'_{\cos 1}$.

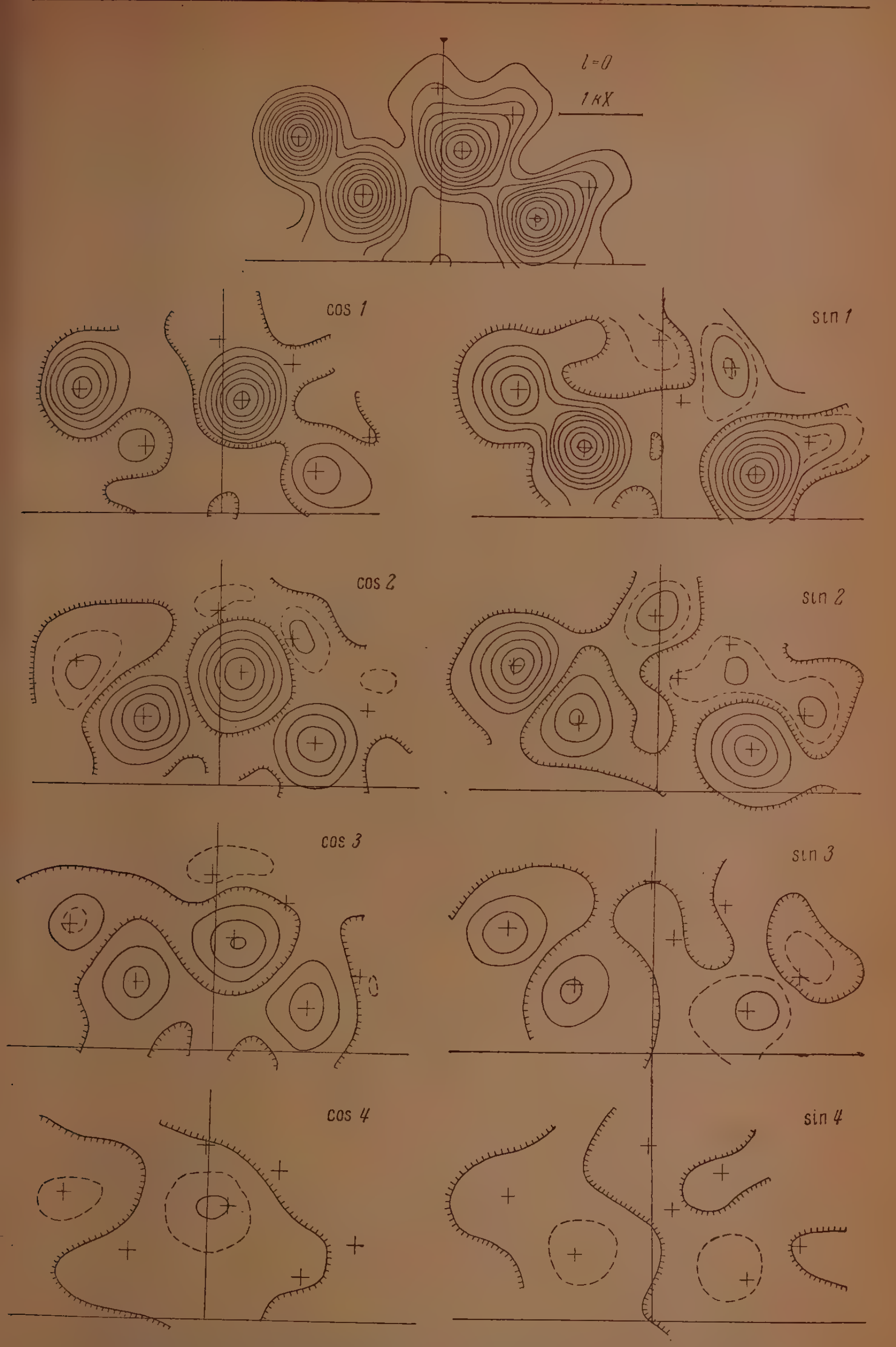


Рис. 6. Обычная и условные проекции потенциала на грань *ab* (нормировка, как на рис. 4, *а*, штриховые линии проведены через половину основного уровня). Линия с зубцами — нулевая, зубцы обращены в сторону отрицательных значений

Суммирование (9) и (10) проводится путем, сходным с обычным для $l=0$. При этом четверки амплитуд Φ_{hkl}, $\Phi_{h\bar{k}l}$, $\Phi_{\bar{h}kl}$, $\Phi_{\bar{h}\bar{k}l}$ (с фиксированным l и переменой знаков у данных h и k) сводятся в соответствии с правилами знаков, вытекающими из (2), к парам типа $(\Phi_{hkl} \pm \Phi_{\bar{h}\bar{k}l})$; суммы и разности попадают одна в (9), другая в (10), или наоборот.

На рис. 6 дано изображение всех условных проекций вместе с обычной — нулевой. $\varphi'_{\cos l}$ обладают обычным центром симметрии в начале координат, $\varphi'_{\sin l}$ имеют в начале координат центр антисимметрии, в соответствии с чем через него всегда проходит нулевая линия. По мере увеличения l в связи с уменьшением числа входящих в (9) и (10) амплитуд увеличивается общая размазанность картины, понижается точность определения x, y-координат пиков. Картины синтезов с $l=4$ уже дают лишь самые общие сведения.

Интересные свойства условных проекций — зависимость знака и высоты пика от фазового множителя — могут быть использованы, в частности, для анализа положений атомов водорода. Например, пик углерода группы CH_2 на проекции $l=0$ не позволяет «отделиться» пикам атомов водорода H_I и H_{II}. Но z этого атома углерода приближенно равна $^1/_2$, фазовый множитель $\sin 2\pi lz$ для него приближенно равен нулю, поэтому, например, на проекции $\varphi'_{\sin 1}$ пик этого атома практически отсутствует, вследствие этого H_I и H_{II} выступают как отчетливые изолированные пики. Полная совокупность значений $\varphi'_{\cos l}$ и $\varphi'_{\sin l}$ позволяет далее легко строить любые разрезы трехмерного ряда.

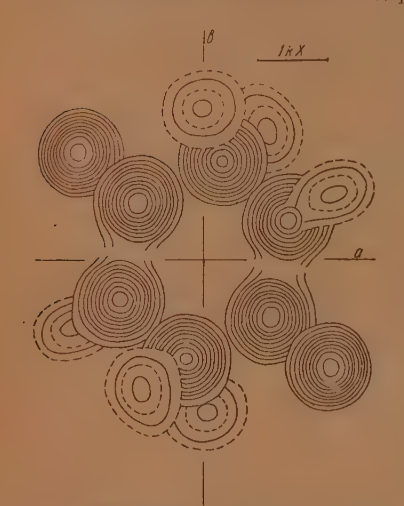


Рис. 7. Трехмерный синтез Фурье потенциала молекулы дикетопиперазина. Сплошные линии проведены через 15 V, штриховые — через 7,5 V; первая штриховая линия — 7,5 V, первая сплошная — 15 V

Для определения координат z было выбрано по нескольку точек x_i, y_i в максимумах пиков каждого атома, построение одномерных разрезов («протыканий»)

$$\varphi(x_i, y_i z) = \sum_l \varphi'_{\cos l}(x_i y_i)\cos 2\pi lz - \sum_l \varphi'_{\sin l}(x_i y_i)\sin 2\pi lz \qquad (11)$$

определило искомые координаты z.

Далее для уточнения координат x и y были построены плоские двумерные сечения, параллельные грани ab, через центр каждого атома при уже найденном z_1

$$\varphi(xyz_i) = \sum_l \varphi'_{\cos l}(xy)\cos 2\pi lz_i - \sum_l \varphi'_{\sin l}(xy)\sin 2\pi lz. \qquad (12)$$

Результат в виде «наложенных» друг на друга двумерных сечений через каждый атом представлен на рис. 7; расположение атомов отвечает проекции на плоскость ab (ср. рис. 4, a).

Для подсчета этих сечений по (12) следует, как нетрудно видеть, умножить все значения синтеза в выбранной области пика данного атома на каждой условной проекции на постоянное число: $\cos 2\pi lz_i$ или $-\sin 2\pi lz_i$, затем полученные совокупности просто складываются по соответственным точкам. Практически для этого удобно заготавливать отдельные двумерные таблички, охватывающие район пика данного атома, каждая из которых будет отвечать одному слагаемому суммы (12). Нетрудно видеть, что $\varphi'_{\cos l}(xy)$ и $\varphi'_{\sin l}(xy)$ являются при этом как бы «двумерными коэффициентами» одномерного ряда; получаемый результат двумерен в тех же измерениях, как и его коэффициенты, и рассчитан лишь для одной «точки» z_i.

В случае необходимости на основе имеющихся функций $\varphi'_{\cos l}$ и $\varphi'_{\sin l}$ можно проводить построение двумерных и одномерных сечений любого вида. Уравнение выбранной в качестве сечения плоскости или линии определяет для каждой ее точки x_j, y_j значение z_j; следовательно, и значения $\cos 2\pi l z_j$ и $\sin 2\pi l z_j$, на которые и нужно умножать $\varphi'_{\cos e}(x_j y_j)$ и $\varphi'_{\sin l}(x_j y_j)$. Однако для каждой точки x_j, y_j условной проекции множители теперь уже не будут постоянными, а будут непрерывно изменяющимися, поскольку изменение x_j, y_j теперь влечет за собой и изменение z_j. Соответственно усложняется подсчет двумерной «заготовки».

Если секущая плоскость параллельна одному из ребер (например b), то останется зависимость лишь от x_j, параллельность двум ребрам вернет нас к постоянству фазового множителя и независимости его от x и y.

КООРДИНАТЫ АТОМОВ И ТОЧНОСТЬ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Координаты атомов, найденные из проекций потенциала, приведены в табл. 3—5. В каждой таблице для сравнения указаны значения соответствующих координат, полученные из трехмерного ряда.

Проекция на грань ac (табл. 3) дает усредненные x и z координаты пар пиков $N + C_I$; $C_{II} + C_{II}$; $O(+H_{III})$. Поясная проекция (табл. 4) дает значения координаты y и координаты

$$u = \frac{x + (0{,}5 - z)}{4},$$

хорошо совпадающие с данными трехмерного ряда.

Значения координат x и y получаются многократно из обычной и условных проекций на грань ab (табл. 5). Координаты атомов водорода на проекции $l = 0$ найдены путем «вычитания» пиков N и C_{II}. Вычисленное на основе синтеза Фурье значение той или иной координаты в структурном анализе чаще всего является единственным измерением этой величины. В этом случае оценка точности получаемых результатов может быть произведена лишь на основе анализа точности исходных данных — экспериментальных значений амплитуд.

Таблица 3

Координаты пиков из проекции на грань ac

Пик	Координата	Проекция ac	Трехмерный ряд
$N + C_I$	x	0,200	$0{,}201_3$
	z	0,301	$0{,}301_4$
C_{II}	z	>0,500	$0{,}505_5$
$O(+H_{III})$	x	—0,341	$-0{,}338_1$
	z	—0,117	$-0{,}113_4$

Если исходить из точности измерения интенсивностей, то средняя ошибка в определении амплитуд составляет примерно 15%. Другой критерий для оценки этой величины заключается в подсчете коэффициента

$$R = \Sigma \| \Phi_{эксп} | - | \Phi_{выч} \| / \Sigma | \Phi_{эксп} |. \tag{13}$$

величина которого при правильно найденной структуре зависит в основном от ошибок в измерении $|\Phi_{эксп}|$. Подсчет R (без учета теплового движения для $\Phi_{выч}$) по амплитудам зон $hk0$ и $h0l$ дает $R = 20\%$. (Интересно отметить, что без учета рассеяния на атомах водорода эта величина повышается до 26%.) Учет теплового движения должен несколько снизить R. Таким образом, оба способа оценки приводят к близким величинам 15 и 20%; во всяком случае можно принять, что средняя ошибка определения амплитуд не превышает 0,2. Используя эту величину, можно путем, аналогичным предложенному автором для рядов электронной плотности [9], найти среднюю квадратичную ошибку в определении координат атомов Δx (здесь и далее Δx обозначает ошибку в определении любой координаты — не только x, но и y и z). Она составляет для проекций

$$\Delta_1 x_{C,N,O} = 0{,}014\,kX; \qquad \Delta_1 x_H = 0{,}05\,kX \tag{14}$$

и для трехмерного ряда

$$\Delta_2 x_{C,\,N,\,O} = 0{,}007\,\text{kX}; \qquad \Delta_2 x_H = 0{,}031\,\text{kX}. \qquad (15)$$

Имея набор условных проекций, можно оценить точность определения координат атомов другим путем, не делая никаких предварительных предположений (например, об ошибках в определении амплитуд), поскольку теперь имеются не единственные, а многократные измерения одних и тех же величин x_i, y_i.

Пики одного и того же атома имеют на различных условных проекциях различную величину. Слабые пики более подвержены влиянию волн ошибок и обрыва, и точность определения по ним координат атомов меньше. Следовательно, для рассмотрения точности координат атомов, полученных из условных проекций, следует привлечь теорию ошибок неравноточных измерений, т. е. измерений, каждому из которых можно приписать определенный вес w. Повидимому, достаточно правильным будет положить, что вес измерения, проведенного на данном пике, пропорционален величине пика. Приняв вес пика каждого атома на обычной проекции $t = 0$ за единицу, получим для весов пиков на условных проекциях значения w, указанные в табл. 5. Следует подчеркнуть, что сейчас нас совершенно не интересует происхождение величин w, связанных с рассмотренными выше свойствами условных проекций (фазовый множитель, число членов ряда и т. п.). Эти величины прямо получаются из данных по φ'_0, $\varphi'_{\cos l}$, $\varphi'_{\sin l}$.

Таблица 4

Координаты атомов из поясной проекции

Атом	Координаты	Поясная проекция	Трехмерный ряд
N	y	0,047	$0{,}046_7$
	u	0,206	$0{,}205_6$
C_I	y	0,073	$0{,}072_6$
	u	—0,193	$-0{,}194_5$
C_{II}	y	0,120	$0{,}120_2$
	u	0,023	$0{,}025_4$
O	y	0,132	$0{,}132_5$
	u	—0,361	$-0{,}362_2$
H_{III}	y	0,084	0,083
	u	0,356	0,355

Среднее значение координаты из серии неравноточных измерений определяется формулой

$$\bar{x} = \frac{\Sigma w x}{\Sigma w} \qquad (16)$$

и оказывается очень близким (во многих случаях просто равным) значению данной координаты, полученному из трехмерного синтеза (см. табл. 5). Таким образом обработка значений координат из совокупности условных проекций по формуле (16) (как в электронографии, так и в рентгенографии) позволяет без построения трехмерного ряда получить с той же точностью значения координат данного атома.

Отклонение $x' = |x - \bar{x}|$ увеличивается с уменьшением w, как и должно быть. Среднее квадратичное отклонение для измерения единичного веса

$$\Delta_1 x = \sqrt{\frac{\Sigma w x'^2}{n}} \qquad (17)$$

(n — число измерений, т. е. число проекций, на которых наблюдался данный пик) будет характеризовать точность определения данной координаты данного атома на обычной проекции (где $w = 1$). Эта величина, в среднем по всем атомам, равна

$$\Delta_1 x_{C,\,N,\,O} = 0{,}016\,\text{kX}; \qquad \Delta_1 x_H = 0{,}036\,\text{kX}. \qquad (18)$$

Для пиков условных проекций $(\Delta_1 x)_w = \Delta_1 x \sqrt{w}$.

Таблица 5

Координаты атомов из обычной и условных проекций потенциала на грань ab

Проекция	N			C_{II}			C_{I}			O			H_{I}			H_{II}			H_{III}		
	Вес пика w	x	y	Вес пика w	x	y	Вес пика w	$-x$	y	Вес пика w	$-x$	y	Вес пика w	x	y	Вес пика w	x	y	Вес пика w	x	y
φ'_0	1	0,222	0,047	1	0,044	0,120	1	0,180	0,072	1	0,340	0,133	1	0,160	0,157	1	—0,023	0,178	1	0,342	0,085
$\varphi'_{\cos 1}$	0,27	0,233	0,042	0,75	0,044	0,121	0,10	0,205	0,073	0,53	0,335	0,136	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\varphi'_{\sin 1}$	0,75	0,219	0,046	—			0,82	0,182	0,073	0,46	0,344	0,132	0,50	0,156	0,158	0,18	—0,016	0,180	0,37	0, 350	0,080
$\varphi'_{\cos 2}$	0,38	0,224	0,047	0,5	0,043	0,120	0,44	0,173	0,073	0,11	0,325	0,125	0,43	0,183	0,157	0,21	0,000	0,200	—	—	—
$\varphi'_{\sin 2}$	0,37	0,217	0,045	—	—	—	0,32	0,188	0,077	0,48	0,332	0,132	—	—	—	0,37	—0,003	0,192	0,32	0,358	0,087
$\varphi'_{\cos 3}$	0,26	0,224	0,050	0,32	0,055	0,117	0,23	0,181	0,073	0,15	0,327	0,136	—	—	—	0,21	0,007	0,198	0,10	0,370	0,070
$\varphi'_{\sin 3}$	0,13	0,240	0,047	—	—	—	0,22	0,191	0,066	0,24	0,343	0,126	—	—	—	—	—	—	0,21	0,356	0,100
$\bar{x}$ и $\bar{y}$ по (16)		$0,221_9$	$0,046_3$		$0,045_0$	$0,199_8$		$0,181_7$	$0,072_7$		$0,338_0$	$0,132_5$		0,164	0,157	—	—0,013	0,185		0,349	0,085
Трехмерный ряд		$0,221_3$	$0,046_7$		$0,045_0$	$0,120_2$		$0,181_3$	$0,072_6$		$0,338_1$	$0,132_5$		0,160	0,157		—0,013	0,188		0,349	0,083

Среднее квадратичное отклонение совокупности неравноточных измерений определяется формулой

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma w x'^2}{n \Sigma w}}. \qquad (19)$$

Поскольку трехмерный ряд строится из совокупности условных проекций, можно принять, что величина σ отвечает ошибке определений координат из трехмерного ряда: $\sigma = \Delta_2 x$. Подсчет дает в среднем по всем атомам:

$$\Delta_2 x_{\mathrm{C, N, O}} = 0{,}009\ \mathrm{kX}; \qquad \Delta_2 x_{\mathrm{H}} = 0{,}025\ \mathrm{kX}. \qquad (20)$$

Эти оценки удовлетворительно совпадают с оценками (14) и (15), полученными из совершенно других соображений. Можно окончательно принять, что средняя квадратичная ошибка в определении (каждой) координаты составляет в данном исследовании

$$\Delta_2 x_{\mathrm{C, N, O}} = 0{,}008\ \mathrm{kX}; \qquad \Delta_2 x_{\mathrm{H}} = 0{,}03\ \mathrm{kX}. \qquad (21)$$

Эти значения, полученные при визуальной оценке интенсивностей, повидимому, могут быть еще улучшены в дальнейших исследованиях более точными (например, микрофотометрическими) измерениями.

Таблица 6

Координаты атомов в структуре дикетопиперазина

(Данные трехмерного ряда, в скобках приведены данные Корп [1])

Атомы	x	y	z
N	$0{,}221_8$ (0,220)	$0{,}046_7$ (0,044)	$0{,}310_1$ (0,305)
$\mathrm{C_I}$	$-0{,}181_3$ (−0,180)	$0{,}072_6$ (0,070)	$0{,}707_8$ (0,705)
O	$-0{,}338_1$ (−0,340)	$0{,}132_5$ (0,132)	$-0{,}113_4$ (−0,115)
$\mathrm{C_{II}}$	$0{,}045_0$ (0,045)	$0{,}120_2$ (0,120)	$0{,}505_5$ (0,495)
$\mathrm{H_I}$	0,160 (0,158)	0,157 (0,166)	0,688 (0,664)
$\mathrm{H_{II}}$	−0,013 (−0,028)	0,188 (0,181)	0,330 (0,322)
$\mathrm{H_{III}}$	0,349	0,083	0,140

Окончательные значения координат (21 параметр), характеризующие структуру (данные трехмерного ряда), приведены в табл. 6. В ней же для сравнения указаны результаты рентгеноструктурного исследования Кори [1] для атомов C, N, O и рассчитанные этим автором на основании расстояния C — H 1,08 и тетраэдрического угла параметры атомов $\mathrm{H_I}$ и $\mathrm{H_{II}}$.

МЕЖАТОМНЫЕ РАССТОЯНИЯ

На рис. 8 дана схема межатомных расстояний внутри и вне молекулы. Расстояния в молекуле между тяжелыми атомами близки к полученным Кори [1], данные которого указаны в скобках. Более других изменились расстояния N — C ($1{,}38_3$ против 1,33 Å, C — C ($1{,}44_1$ против 1,47 Å) и C — O ($1{,}22_1$ против 1,25 Å). В родственной дикетопиперазину кольцевой молекуле α-пиридона [10] аналогичное расстояние N — C составляет 1,40 Å; наибольшее из расстояний C — C равно 1,444 Å, расстояние C — O составляет 1,236 Å. Эти значения ближе к данным настоящего исследования. Расстояния до атомов водорода в пределах ошибки совпадают со стандартными значениями C — H = 1,09 Å и N — H = 1,00 Å.

Атом водорода, участвующий в водородной связи N — H . . . O, ковалентно связан, таким образом, с азотом, так же как это имеет место и в других соединениях с такими связями, в частности в упомянутом α-пиридоне [10].

Отличие в размерах ячейки, полученных в данном исследовании и рентгенографическом исследовании Кори [1] (см. стр. 327), выходящее за пределы ошибок, указывает, что в микрокристалликах дикетопиперазина, подвергавшихся электронографическому исследованию, имеет место некоторая деформация ячейки. Сравнение параметров атомов (табл. 6) показывает, что все $z_{эл} > z_{рент}$, т. е. что наклон молекул к оси b микрокристаллах несколько увеличен. Это согласуется и с наблюдаемым уменьшением периода b. Изменение периода a и угла β происходит вследствие незначительного взаимного сдвига цепей вдоль направления [101]. Интересно, что при этом расстояние между молекулами вдоль цепи (т. е. период A, см. рис. 1) остается почти неизменным. Таким образом, деформация структуры происходит при сохранении строения не только жесткой структурной единицы — молекулы, но и при сохранении строения всей цепи, что указывает на бо̀льшую прочность водородной связи между молекулами по сравнению с обычным межмолекулярным взаимодействием. Водородные связи (рис. 8) имеют длину 2,84 kX, но не являются точно прямолинейными, слегка отклоняясь во внешнюю сторону от центра симметрии, связывающего две соседние молекулы, что, возможно, связано с отталкиванием H_{III} от атома кислорода своей молекулы и атома H_{III} соседней. Расстояние $H_{III} \ldots O$ водородной связи равно 1,88 kX.

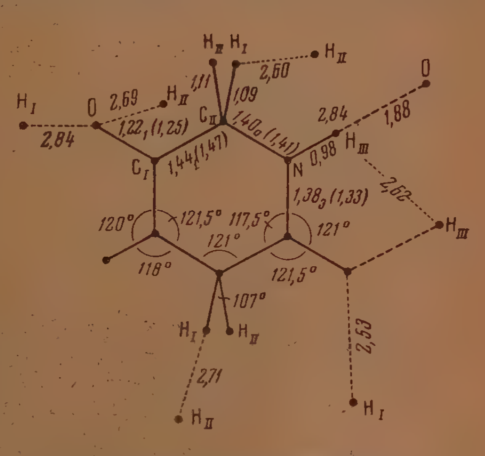


Рис. 8. Схема межатомных расстояний в структуре дикетопиперазина (в скобках данные [1])

Контакт соседних цепей происходит лишь между внешними атомами молекул: O, H_I и H_{II}, которые «закрывают» атомы кольца C_I, C_{II}, N и атом H_{III}. Расстояния H — H (рис. 8) в среднем составляют 2,7 kX, межмолекулярное расстояние H_I — O оказывается кратчайшим: 2,53 kX.

ПОТЕНЦИАЛ И ФОРМА ПИКОВ

Как уже было указано, амплитуды $\Phi'_{эксп}$ были нормированы к теоретическим значениям, вычисленным по (2). Чтобы перейти от этих значений к значениям прямо в вольтах (см. [11]), их следует умножить на коэффициент 114,5 и поделить на объем ячейки в (kX³). Таким образом, [см. формулы (2), (3)]

$$\Phi_{(вольт)} = \frac{114,5\,\Phi_{hkl}}{\Omega} = \frac{114,5\,\Phi'_{hkl}}{25 \cdot 232\ kX^3} = 0,0197\,\Phi'_{hkl}, \qquad (22)$$

где Φ'_{hkl} приведены в табл. 1,2. При этом амплитуды сильных отражений, измеряемые в вольтах, будут иметь величину порядка 1—2 V, амплитуда $\Phi_{000} = 114,5 \sum_i f_{эл_i}(0)/\Omega$ (средний внутренний потенциал), также

введенная в ряды, равна 7,9 V (расчетная величина). Умножая значения трехмерного ряда (8), построенного по величинам $\Phi'_{эксп}$, на коэффициент 0,0197, получим значения потенциала в вольтах (рис. 7).

Размерность проекций потенциала φ' есть V·kX [11], ее физический смысл произведение значений потенциала на длину проектирующей линии. Следовательно, полученные суммированием по $\Phi'_{эксп}$ значения проекций потенциала на грань ab (рис. 4, 6) можно выразить в V·kX, умножая их на 0,0197 и длину ребра (проектирующей линии) — 3,963 kX, что дает коэффициент 0,0782. Тот же коэффициент получился бы, если в знаменатель (22) подставить не объем ячейки Ω, а площадь проекции S.

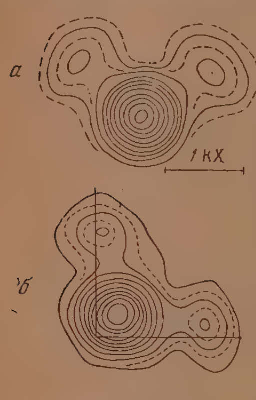




Рис. 9. *а* — разрез трехмерного ряда Фурье потенциала по плоскости группировки CH_2 молекулы дикетопиперазина, *б* — такой же разрез группировки CH_2 молекулы парафина [4], *в* — такой же разрез группировки NH молекулы дикетопиперазина.

Как указывалось выше, теоретические амплитуды вычислялись без учета температурного фактора. Ход экспериментальных Ф показывает, что тепловые колебания влияют на их величину: для дальних $\sin\theta/\lambda$, $\Phi_{выч}$ систематически превышают $\Phi_{эксп}$. Тепловые колебания мало влияют на ближние рефлексы, по которым производилась нормировка, тем не менее учет температурного фактора вносит в нормировку некоторую поправку.

В предположении изотропности колебаний температурный фактор есть $\exp\{-B(\sin\theta/\lambda)^2\}$, причем для большинства органических соединений величина B близка к четырем. Учет его для тех амплитуд с малыми $\sin\theta/\lambda$, по которым производилась нормировка (3), дает уменьшение $\sum|\Phi'_{выч}|\left(=\sum|\Phi'_{эксп}|\right)$ на 15%; следовательно, нормированные значения на синтезах завышены на эту величину. Однако для того чтобы получить правильное представление о значениях потенциала, следует еще учесть влияние обрыва ряда (при $\sin\theta/\lambda = 0{,}65$). Расчеты, на которых мы здесь не будем останавливаться, показывают, что вследствие такого обрыва высоты пиков теряют примерно те же 15%. Следовательно, оба эффекта компенсируются, и в итоге для рассмотрения высот пиков целесообразно оставить нормировку без изменений. Высоты пиков тяжелых атомов на проекции рис. 4, *а* отличаются мало и составляют в среднем 155 V·kX, атомов водорода (после «вычитания» пиков тяжелых атомов)—около 45 V·kX. Трехмерный ряд дает непосредственно значения потенциала. Значения его (в вольтах) в пиках следующие: $\varphi_N = 156$; $\varphi_{C_{II}} = 151$; $\varphi_{C_I} = 160$; $\varphi_O = 160$; $\varphi_{H_I} = 33$, $\varphi_{H_{II}} = 32$, $\varphi_{H_{III}} = 36$.

Пользуясь приемами, аналогичными предложенным автором для рядов Фурье электронной плотности [9], можно оценить среднюю квадратичную ошибку абсолютных значений потенциала. Для трехмерного ряда она составляет 4 V, для проекции 10 V·kX. Наибольшие значения волн обрыва — до 20 V·kX наблюдались на проекциях в центре молекулы (точка 00) и в области другого центра симметрии — между соседними молекулами (точка $^1/_2 0$).

Близкие значения высот пиков C, N и O вполне согласуются с теоретическими соображениями. Следует иметь в виду, что в электронографии зависимость этих величин от атомного номера Z должна быть более слабой, чем просто пропорциональность Z, поскольку высоты образуются суммированием по $f_{эл}$-кривым, которые при малых $\sin\theta/\lambda \sim Z^{1/3}$ и лишь при больших $\sim Z$. Кроме того, имеет значение эффект «обрат-

ного хода» $f_{эл}$-кривых при малых $\sin\theta/\lambda$ [6], когда при возрастании Z для атомов одного и того же периода системы Менделеева $f_{эл}$ уменьшаются. Все это способствует выравниванию высот пиков.

Значения потенциала в пиках атомов водорода оказываются для трехмерного ряда примерно в 4,5 раза меньше потенциала тяжелых атомов (при среднем отношении Z 1:7), для проекций это отношение еще меньше. Наибольшим оказывается потенциал H_{III} (хотя отклонение лежит на границе ошибки). Значения потенциала пиков при прочих равных условиях отзываются и на перераспределение электронов между атомами, при этом увеличение числа электронов в оболочке ведет к уменьшению потенциала (экранирование), и наоборот. Увеличение потенциала H_{III} указывает, повидимому, на ионизацию этого атома, образующего водородную связь. Аналогичный эффект был констатирован при рентгенографическом исследовании салициловой кислоты [12] по уменьшению электронной плотности атомов водорода, участвующих в водородной связи, по сравнению с другими водородными атомами. Повидимому, такая ионизация является вообще характерным признаком водородной связи.

При правильной круглой форме пиков (рис. 7) тяжелых атомов пики атомов водорода являются вытянутыми, что можно объяснить анизотропией теплового движения.

Более ясно это видно на рис. 9, *а*, *в*, представляющих собой разрезы трехмерного ряда потенциала по плоскости группировки CH_2 (перпендикулярной плоскости молекулы) и группировки NH. На рис. 9, *б* представлен разрез группировки CH_2 в структуре парафина [4]. В обоих случаях форма пиков атомов водорода указывает на то, что в основном колебания их происходят вокруг атома C как центра (упругость валентного угла меньше упругости связи). Пик атома H_{III} группировки NH (рис. 9, *в*) вытянут вдоль водородной связи, т. е. тепловым колебаниям с расстройкой валентного угла, как это имеет место для группировки CH_2, препятствует связь атома H_{III} с кислородом соседней молекулы. Возможно, что вытянутость этого пика можно интерпретировать как отражение вытянутости потенциальной ямы атома H_{III}, образующего водородную связь, по направлению к кислороду. Однако уверенные выводы в этом отношении можно будет сделать лишь в дальнейшем при увеличении точности измерения амплитуд.

ВЫВОДЫ

Электронографическое исследование дикетопиперазина проведено на основе метода Фурье. Построены обычные, поясная и условные проекции потенциала структуры, а также трехмерные ряды потенциала. Рассмотрены некоторые свойства условных проекций и указан метод нахождения по ним ошибок в определении положения атомов, применимый в равной степени в рентгенографии и электронографии.

Определены координаты всех атомов, подтвердившие в целом рентгеноструктурные данные [1] для атомов C, N, O. Наряду с этими атомами ряды Фурье потенциала уверенно выявляют атомы водорода, точность определения координат которых оказывается значительно выше (0,03 kX), чем в современных рентгеноструктурных работах (0,1 kX). Выявляются некоторые отличия атома водорода, осуществляющего водородную связь N — H . . . O между молекулами, от атомов группировки CH_2.

Академия наук СССР
Институт кристаллографии
Москва

Поступила
17.VI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. R. B. Corey, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 1598, 1938.
2. J. D. Bernal, Zs. Krist., 78, 363, 1931.
3. Б. К. Вайнштейн и З. Г Пинскер, ДАН, 64, 49, 1949.
4. Б. К. Вайнштейн и З. Г Пинскер, ДАН. 72, 53, 1950.
5. Б. К. Вайнштейн, Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 6, 193, 1951.
6. Б. К. Вайнштейн, ЖЭТФ, 25, 157, 1953.
7. A. D. Booth, Trans. Farad. Soc., 41, 434, 1945.
8. Н. В. Белов и Р. Г. Матвеева, Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 6, 69 1951.
9. Б. К. Вайнштейн, ЖЭТФ, 27, 44, 1954.
10. B. R. Penfold, Acta Cryst., 6, 591, 1953
11. Б. К. Вайнштейн, Труды Ин-та кристаллографии АН СССР. вып. 9, 259, 1954.
12. W. Cochran, Acta Cryst., 6, 260, 1953.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОБАТАРЕИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО ЭФФЕКТА НА КАТОДЕ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Д. Н. Грицан, А. М. Булгакова и Н. Н. Багров

Ранее нами было экспериментально установлено, что электроосаждение металлических порошков сопровождается выделением тепла [1,2]. Возникающие вследствие этого температурные скачки на границе катод — раствор измерялись при помощи установки с термометрами. Один из термометров измерял температуру у поверхности катода, так как предварительно металлизированная поверхность его резервуара служила катодом. Второй термометр помещался в растворе на некотором расстоянии от первого.

В случае электроосаждения плотных осадков металлов разность показаний обоих термометров равна нулю, что указывает на отсутствие теплового эффекта на катоде. При выделении же дисперсного осадка всегда имеет место повышение температуры у катода, причем разность показаний термометров растет в процессе электроосаждения, достигая некоторой максимальной величины.

Было показано, что процесс электроосаждения порошка данного металла, проведенный в определенных условиях (состав электролита, концентрация раствора, плотность тока и пр.), характеризуется определенным значением максимальной разности температур катод—раствор, названной нами температурным эффектом ($\Delta t_{м}$).

Исследование локальных тепловых эффектов при электролизе представляет большой интерес и может явиться одним из новых методов исследования необратимых электродных процессов. С наличием локального теплового эффекта необходимо также считаться при расчете теплового баланса электролитических ванн для получения металлических порошков. Последнее приобретает особо важное значение в связи с отсутствием единого правильного способа определения количества тепла, выделяемого током в электролитических ваннах вообще, что было убедительно показано Л. И. Антроповым [3]. Это указывает на необходимость дальнейшего исследования температурного эффекта на катоде и применения для этой цели наиболее простой и надежной методики.

Результаты, полученные на установке с термометрами, отличались достаточной точностью и хорошо воспроизводились в параллельных опытах. Однако наличие ряда недостатков заставило нас разработать новую методику с применением дифференциальной термопары.

Применение термобатареи для измерения температуры на работающем электроде описано в работе [4]. Однако описанная установка слишком сложна и мало удобна при электроосаждении порошков.

Изготовленный нами прибор состоит из двух медных тонкостенных запаянных с одного конца трубок, в которые помещены десять термоспаев константан-медь. В одну трубку помещены все первые спаи, в другую — вторые. Спаи равномерно распределены внутри трубки и изолированы бакелитовым лаком. Измерение термоэлектродвижущей силы проводится при помощи зеркального гальванометра типа М-21 с чувствительностью 10^{-9} и периодом колебания 4 сек. Как и в установке с термометрами, одна трубка служит катодом, а вторая — для контроля температуры раствора. Термобатарея калибровалась на разность температур по двум термометрам Бекмана и позволяла измерять изменения разности температур с точностью до 0,005°.

Мы пользовались двумя установками с термобатареей. Установка № 1: медные трубки диаметром 3 мм, высотою 2,5 см присоединялись на пицеине к более длинным стеклянным трубкам, через которые осуществлялось соединение между первыми и вторыми спаями термобатареи; сопротивление термобатареи 114 Ω, чувствительность 240 мм/градус (одно деление шкалы гальванометра равно 1 мм).

Установка № 2: медные трубки диаметром 4 мм, высотою 2,5 см припаивались к трубкам из нейзильбера (нейзильбер был выбран вследствие его очень малой теплопроводности); сопротивление термобатареи 244 Ω, чувствительность 450 мм/градус.

Таблица 1

$CdSO_4$ 0,055 моль/л; 3,6 А/дм²		
$\Delta t^{\circ}_{м}$	$\Delta t^{\circ}_{м}$ среднее	% отклонения от среднего
0,50		+4,2
0,47		—2,1
0,50		+4,2
0,48		0
0,47	0,48	—2,1
0,48		0
0,46		—4,2
0,49		+2,1
0,50		+4,2
0,47		—2,1
Среднее отклонение в %		2,5

При помещении обеих медных трубок в среду с одинаковой температурой «зайчик» гальванометра устанавливался всегда на одном и том же делении шкалы гальванометра («нулевое» положение). Отклонение от «нулевого» положения, деленное на чувствительность термобатареи, представляет разность температур в градусах между обеими трубками.

На медной трубке, служащей катодом, при помощи бакелитового лака ограничивалась определенная рабочая поверхность электрода, контрольная трубка вся покрывалась бекелитовым лаком. Специальными опытами было установлено, что последнее не влияет на чувствительность и «нулевое» положение установки.

В установке с термобатареей нами был использован электронный стабилизатор тока, позволяющий стабилизировать ток с точностью до 1—2 mA, независимо от изменения сопротивления электролитической ячейки. В табл. 1 показана хорошая воспроизводимость результатов на установке с термобатареей.

Преимуществами этой установки по сравнению с описанной ранее являются: непосредственный отсчет разности температур, отсутствие необходимости учитывать поправку на сжатие резервуара термометра при осаждении металла, весьма малая инерционность, большая чувствительность, возможность работать с малой поверхностью электрода и проводить опыты в широком интервале температур. При желании описанный прибор можно снабдить автоматической записью.

Сравнение значений $\Delta t_{м}$, полученных на различных установках, приводится в табл. 2

Таблица 2

Установка	Рабочая поверхность электрода, см²	Концентрация $CdSO_4$ моль/л	Плотность тока, А/дм²	$\Delta t_{м}$ среднее
Термобатарея № 1	1,4	0,082	4,7	0,53
Термобатарея № 2	1,8	0,082	4,7	0,52
Термометры	4,0	0,082	4,7	0,54

Независимость температурного эффекта от рода прибора является важным фактом, указывающим на пригодность описанной методики для подобных измерений и лишний раз подтверждающим локальный характер выделяемого тепла. Выделившееся в узкой, прилегающей к катоду зоне раствора тепло в течение короткого времени не успевает распространиться в глубь раствора и к отдельным частям установки и поэтому может быть измерено с достаточной воспроизводимостью.

Для приближенной количественной оценки измеряемого тепла и влияния теплопередачи на величину температурного эффекта мы попытались

создать «модель» последнего на приборе с термобатареей путем подвода определенного количества тепла. Источником тепла служил специальный нагреватель, помещенный на поверхности медной трубки. В качестве нагревателя использовалась константановая проволока диаметром 0,05 мм и сопротивлением 139 Ω, густо намотанная на трубку и изолированная бакелитовым лаком. Поверхность трубки, покрытая нагревателем, была такого же порядка, как и поверхность катода. Пропуская через нагреватель ток определенной силы, можно было легко рассчитать количество выделяемого тепла по формуле Ленца—Джоуля.

Представляло интерес сопоставить измеренную на приборе разность температур с сообщенным количеством тепла, рассчитанным по формуле, в зависимости от силы тока, времени его пропускания и других факторов.

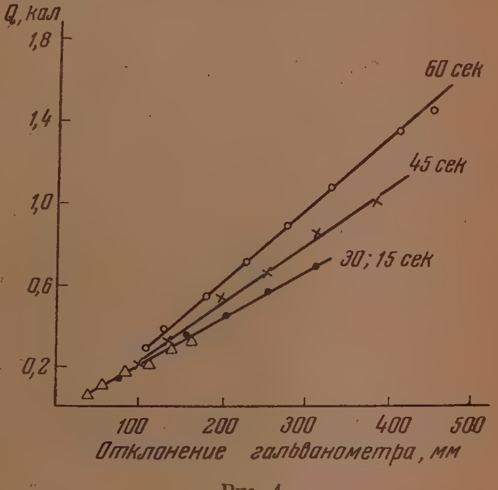


Рис. 1

Опыты с нагревателем производились в тех же условиях, в каких производилось измерение температурного эффекта. Обе трубки с термобатареей, жестко скрепленные друг с другом и со спиралевидным анодом, погружались в непосеребренный сосуд Дьюара на определенную глубину. В сосуд наливался определенный объем электролита определенной концентрации. Опыты производились в отсутствие перемешивания. Длительность пропускания тока определялась временем достижения $\Delta t_{м}$ в растворе данной концентрации. На рис. 1 показана зависимость между количеством выделившегося тепла и отклонением гальванометра в 0,05 *M* растворе $CdSO_4$ для различных интервалов времени пропускания тока.

Как видно из рисунка, отклонение гальванометра прямо пропорционально количеству выделившегося тепла в калориях при различном времени пропускания тока. Однако в пределах от 60 до 30 сек. точки располагаются на различных прямых в зависимости от времени, причем с уменьшением времени наклон прямых уменьшается. Точки, соответствующие 30 сек. и ниже, укладываются на одну и ту же прямую.

Таблица 3

Сила тока в амперах	Отклонение гальванометра в миллиметрах	$\Delta t°$ разность температур	Q, калорий	$\frac{Q}{\Delta t}$
0,014	127	0,40	0,39	1,03
0,016	182	0,57	0,54	1,06
0,019	230	0,72	0,72	1,00
0,021	281	0,88	0,88	1,00
0,023	333	1,04	1,06	0,98
0,026	421	1,32	1,35	0,98
0,027	461	1,44	1,46	0,99
			Среднее	1,01

На рис. 2 показана зависимость выделяемого тепла от времени пропускания тока при различной силе тока.

Из рисунка видно, что в течение первых 30 сек. при всех значениях силы тока существует прямая пропорциональность между выделенным теплом и временем. Это означает, что выделенное по закону Ленца—Джоуля тепло никуда не отводится и полностью регистрируется термобатареей. Лишь спустя 30 сек. начинается теплоотдача, возрастающая во времени, и, наконец, через 60 сек. устанавливается стационарное состоя-

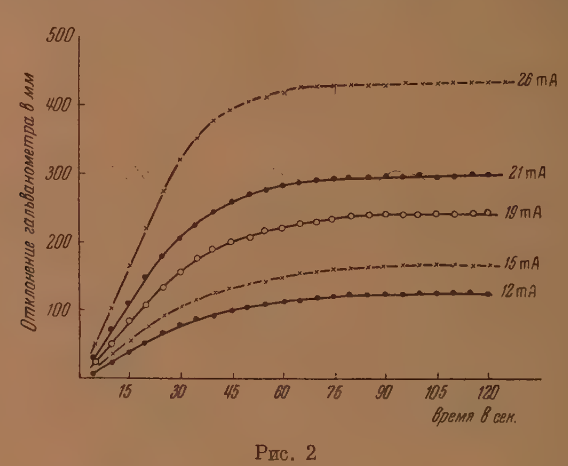


Рис. 2

ние. Подобные же опыты были проведены в растворах $CdSO_4$ другой концентрации, а также в растворе $CuSO_4$ и в чистой воде при одном значении силы тока. Из этих опытов можно сделать вывод, что характер теплообмена между нагревателем и средой не зависит от концентрации растворенного вещества (в пределах 0—0,1 моль/л).

В табл. 3 приведены значения разностей температур, отсчитанных термобатареей при пропускании через нагреватель тока различной силы в течение 60 сек., и соответствующие вычисленные значения количества тепла.

Отношение $Q/\Delta t$ сохраняет постоянное значение при различных силах тока и зависит от времени пропускания тока через нагреватель (табл. 4).

Таблица 4

Время секунды	15	30	45	60
$Q/\Delta t$	0,65	0,68	0,82	1,00

Таблица 5

Концентрация $CdSO_4$, моль/л	Δt°_{M}	Время достижения Δt_{M} секунды	Q, калории
0,022	1,16	60	$1,16 \cdot 1,00 = 1,16$
0,055	0,75	60	$0,75 \cdot 1,00 = 0,75$
0,082	0,65	60	$0,65 \cdot 1,00 = 0,65$
0,110	0,50	45	$0,50 \cdot 0,82 = 0,41$

Пользуясь этим отношением, можно производить пересчет температурного эффекта в тепловой эффект в калориях.

В табл. 5 приводится пример такого пересчета для температурного эффекта, наблюдаемого при электроосаждении порошкообразного кадмия при одном значении плотности тока (5,8 А/дм^2).

Как видно из таблицы, для большинства случаев $\Delta t_м$ достигается к концу первой минуты электролиза. Поэтому ориентировочно можно принять, что один градус температурного эффекта соответствует одной калории выделенного тепла.

Таким образом, дифференциальный метод измерения локальных температурных эффектов на катоде позволяет производить ориентировочную количественную оценку тепловых эффектов, сопровождающих электроосаждение металла в дисперсной форме.

ВЫВОДЫ

1. Описана установка с дифференциальной термопарой для измерения температурных эффектов на катоде при электроосаждении металлических порошков.

2. Полученные на установке с термобатареей значения температурных эффектов сопоставлены с полученными на установке с термометрами. Показана независимость значений $\Delta t_м$ от рода прибора, что указывает на пригодность данной методики для измерений температурного эффекта и подтверждает локальный характер выделения тепла при электроосаждении металлических порошков. Температурный эффект не зависит также от величины поверхности катода и при прочих равных условиях определяется лишь плотностью тока.

3. Произведена попытка приблизительной количественной оценки величины выделяющегося на катоде тепла в калориях по измеренному температурному эффекту.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила
17.VI. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Грицан и А. М. Булгакова, Журн. физ. химии, 28, 258, 1954.
2. Д. Н. Грицан, А. М. Булгакова и Г. А. Золотарева, Журн. физ. химии, 28, 337, 1954.
3. Л. И. Антропов, Журн. прикл. химии, 23, 375, 1950.
4. B. Bružs, Zs. phys. Chem., 145, 283, 1929.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА ОТ pH РАСТВОРА И ПАССИВАЦИЯ МЕТАЛЛА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Л. К. Лепинь, А. Я. Вайваде, З. Ф. Ошис

Как известно, общая кривая зависимости скорости окисления железа от начального значения pH растворов (pH_0) сильных кислот и щелочей, как отдельно взятых, так и в смеси с их не подвергающимися гидролизу солями, имеет довольно сложный характер. Резко уменьшаясь с увеличением pH_0 в достаточно кислых растворах, скорость окисления железа затем, в интервале pH_0 от 4—9, оказывается не зависящей от начального значения pH и не превышающей (при малых временах наблюдений) скорость коррозии в чистой воде. При дальнейшем увеличении pH_0 имеет место падение скорости окисления железа,— при обычной температуре вплоть до нуля,— после чего при достижении значений $pH_0 \geqslant 14$ скорость коррозии железа снова начинает постепенно увеличиваться.

В работе [1], в которой было рассмотрено окисление железа в растворах хлорида калия, pH_0 которых менялось от 3 до 9, было показано, что независимость скорости окисления от начального pH в указанном интервале определяется тем, что pH растворов не сохраняется постоянным, но довольно быстро изменяется и стабилизируется на одном и том же значении, равном в среднем 6,8—6,9, что соответствует району устойчивости основного продукта окисления металла в этих условиях — его гидроокиси. Можно считать, что реакция между металлом и раствором на самом деле протекает с одинаковой скоростью не при различных значениях pH, а при одном и том же стационарном его значении, так как образующаяся смесь веществ: металл, его гидроокись, раствор и находящийся над раствором газ (O_2, CO_2) представляют систему с весьма значительной буферной емкостью.

В настоящей работе исследовалось влияние дальнейшего увеличения концентрации щелочи на скорость окисления железа (Fe — 10) в растворах чистого едкого кали и в смеси с хлоридом калия (0,1 и 1,0 *N* KCl) при 20°C. Параллельно с исследованием кинетики окисления по убыли веса образцов металла (Δg) в условиях, тождественных с таковыми работы [1], изучалась кинетика изменений pH, а, кроме того, в интервале значений pH_0 от 2 до 14 был изучен также химический и фазовый состав выделяющихся нерастворимых продуктов окисления на поверхности металла и в объеме растворов.

Как можно видеть из данных таблицы и кривых рис. 1 (в которых для сравнения приведены также данные работы [1] и данные для растворов чистой HCl), скорость окисления железа, как и в ранее исследованном интервале pH, изменяется не в зависимости от начального значения, но явно связана с той величиной pH, которая устанавливается через известный промежуток времени (pH_s). Примерно при $pH_s = 10,2$ достигается практически полная пассивация поверхности металла, причем в растворах щелочи с добавкой KCl значение pH_0, которое необходимо для полного затухания процесса коррозии, примерно на один порядок выше (pH = 14,0), чем в растворе чистого едкого кали (pH = 13,0).

Следует, однако, отметить, что в растворах с начальным значением $pH \geqslant 12$, как это видно по кривым кинетики изменений pH (рис. 2),

Убыль (Δg) веса пластинок железа с общей поверхностью в 7 см^2 и изменения pH растворов HCl и KOH после 15 дней коррозии в них железа

pH, исходн.	250 см^3 H_2O+HCl(KOH)		50 см^3 H_2O+KCl+HCl(KOH)			
	pH через 15 дней	Δg мг/см^2/15 дней	pH через 15 дней		Δg мг/см^2/15 дней	
			0,1*N* KCl	1,0*N* KCl	0,1*N* KCl	1,0*N* KCl
1	1,5	45,38	—	—	—	—
2*	4,68*	11,20	—	—	—	—
3*	5,20*	3,45	5,70	5,70	3,40	3,10
4*	5,68*	2,81	6,60	6,70	2,50	2,20
5	6,44	2,44	6,70	6,30	2,40	2,30
6	6,56	2,73	7,04	7,16	2,40	2,20
7	7,10	2,61	6,80	6,60	2,50	2,30
8	7,00	2,57	7,14	7,12	2,60	2,50
9	7,00	2,44	6,85	6,92	2,48	2,34
10	7,16	2,48	7,28	7,10	2,92	2,54
11*	7,66*	2,75	7,64	7,78	2,69	2,56
12*	8,66*	2,55	8,16**	8,60**	2,76	2,59
13	10,16**	0	9,12**	10,04**	2,75	2,47
14	—	0	—	—	0	0

* В растворах наблюдается все усиливающаяся опалесценция.
** За 15 дней еще не достигается стационарное значение pH.

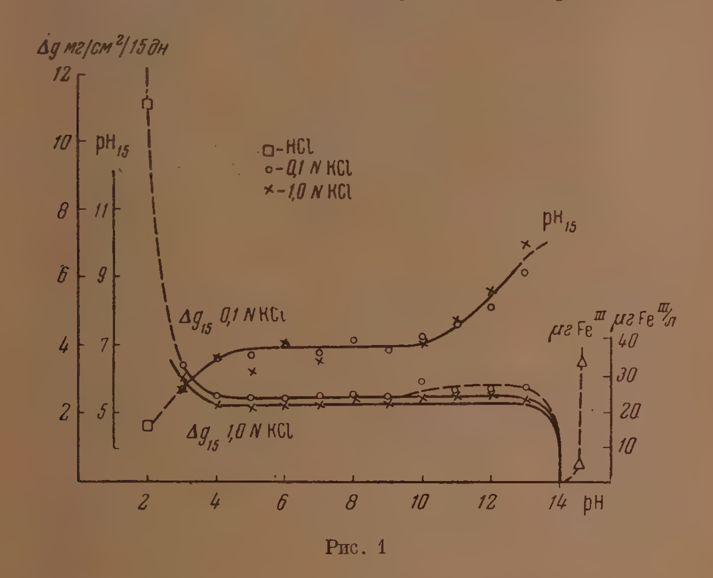


Рис. 1

полной стабилизации pH не достигается, на 15-й день еще наблюдается дальнейшее падение pH. Так что приведенная в табл. 1 величина 10—10,2 несколько превышает значение pH_s, более строго отвечающее составу раствора, в котором поддерживается пассивное состояние поверхности металла. Так как падение pH растворов щелочей вызывается, главным образом, поглощением CO_2 из воздуха, как это явствует из сопоставления с кривыми pH(t), построенными по данным контрольных опытов,— надо полагать, что pH_s этих растворов, в конце концов, определяется буферным действием смеси, содержащей карбонаты.

Сопоставляя кинетические кривые окисления $\Delta g(t)$, относящиеся к 0,1 *N* растворам KCl с различными pH_0 (рис. 3), можно видеть, что

с приближением к концентрации KOH, вызывающей полное торможение процесса коррозии, наблюдается значительное расхождение кривых $\Delta g\,(t)$, относящихся к изменению веса пластинок металла, очищенных от продуктов окисления*, и пластинок с неудаленными плотно приставшими осадками. Это расхождение указывает на то, что сцепление осадков продуктов окисления с поверхностью металла увеличивается с увеличением pH.

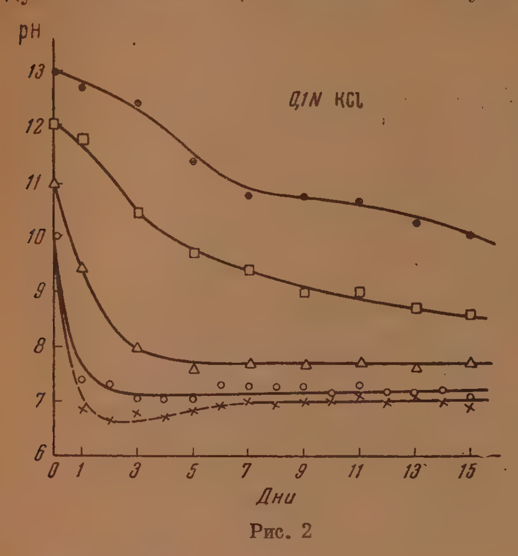


Рис. 2

Сам характер распределения коррозии с возрастанием pH изменяется. Коррозия пластинок все более локализуется, в основном — по граням зерен металла (интеркристаллитная коррозия), а затем прекращается на всех участках поверхности. Эти особенности коррозии железа в растворах щелочей уже неоднократно служили предметом обсуждения в литературе (см., например, [2], [3]), получив свое объяснение с точки зрения структуры сплавов металлов и распределения их компонентов по поверхности раздела фаз.

Проведенное нами исследование химического и фазового состава выделяющихся осадков показывает, что параллельно со всеми этими изменениями меняется и характер продуктов коррозии. Как это видно из

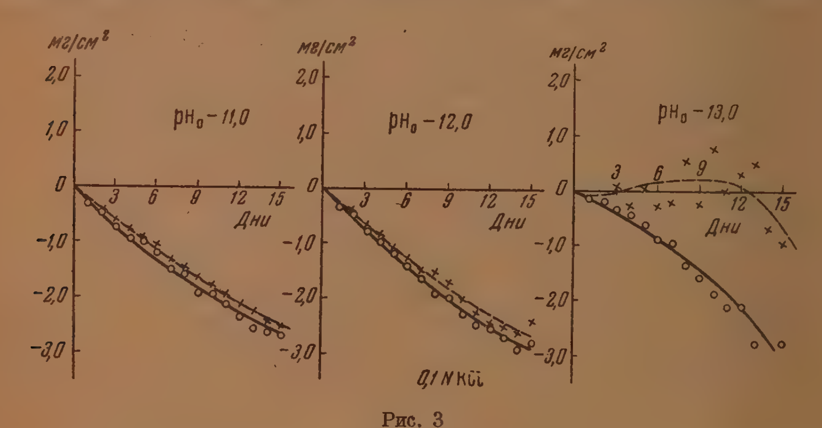


Рис. 3

прилагаемых рентгенограмм (рис. 4), основным устойчивым продуктом окисления железа в растворах с $pH_0 < 11$ является γ-модификация метаформы гидроокиси железа — γ-FeO (OH), идентичная по структуре с минералом лепидокрокитом,— некоторой примесью ферроферрита железа — $Fe^{II}(Fe^{III}O_2)_2$ (магнетит)**. Однако при увеличении концентрации

* Очистка производилась механическим путем при помощи мягкой резинки.

** Более подробные данные о продуктах коррозии железа в растворах различных хлоридов см. [4].

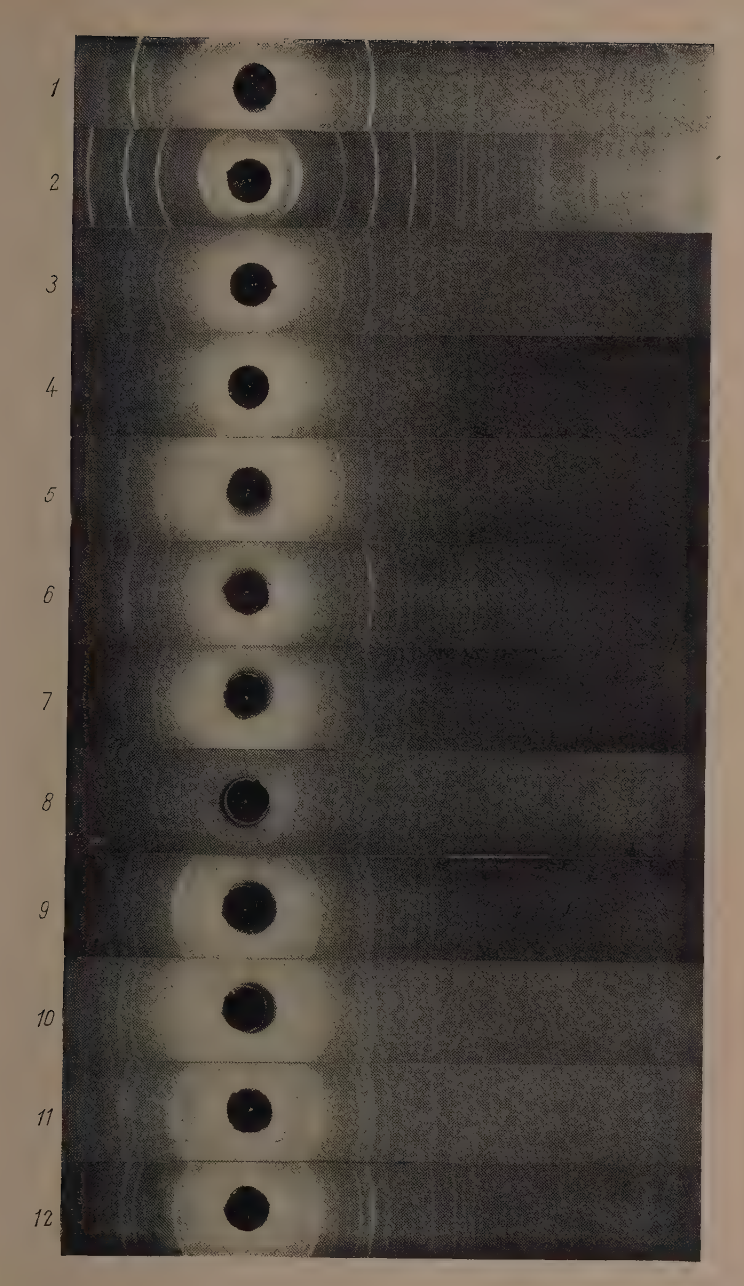


Рис. 4. Рентгенограммы эталонов магнетита, лепидокрокита, гетита и продуктов коррозии железа в растворах HCl и KOH при различных значениях pH_0. *1* — минерал «магнетит»; *2* — минерал «лепидокрокит»; *3* — KCl + HCl, $pH_0 = 3$, γ-FeOOH, Fe_3O_4; *4* — KCl + HCl, $pH_0 = 5$, γ-FeOOH, Fe_3O_4; *5* — H_2O, $pH_0 = 7$, γ-FeOOH, Fe_3O_4; *6* — KOH, $pH_0 = 8$, γ-FeOOH, Fe_3O_4; *7* — KOH, $pH_0 = 10$, γ-FeOOH; *8* — KCl+KOH, $pH_0 = 11$, γ-FeOOH; *9* — KOH, $pH_0 = 11$, α-FeOOH; *10* — KCl + KOH, $pH_0 = 12$, α-FeOOH; *11* — KCl + KOH, $pH_0 = 13$, α-FeOOH; *12* — минерал «гетит».

щелочи до значений $pH_0 > 11$ фазовый состав нерастворимых продуктов коррозии железа изменяется. Вместо γ-модификации начинает выделяться α-модификация метаформы гидроокиси железа — α-FeO (OH), идентичная с минералом гетитом*.

С изменением кристаллического строения продуктов окисления железа меняется и ряд других их свойств, из которых важное значение в данном случае имеет их адсорбционная способность по отношению к электролитам (обмен ионами).

Гидроокись железа, ее метаформа, как известно, является амфотерным гидратом окисла:

$$FeO^{+} + OH^{-} \rightleftarrows FeO\,(OH) \rightleftarrows FeO_2^{-} + H^{+},$$

и обе эти ее кристаллические формы, в зависимости от характера среды, способны обмениваться своими как гидроксильными, так и водородными ионами. Однако гетит, по нашим данным (которые в этой части расходятся с имеющимися в литературе [6]), обнаруживает несколько более кислотные свойства, чем γ-форма, имеющая более основной характер. Эти отличия можно выявить, главным образом, по кинетике адсорбции: в случае γ-формы не устанавливается адсорбционное равновесие при обмене OH^{-}-ионов на анионы, а в случае α-формы, наоборот, при обмене H^{+}-ионов на катионы.

В соответствии с этим в растворах с низким начальным значением pH ($<7{,}0$) образуются осадки, содержащие, главным образом, положительно заряженные частицы. Кроме того, при окислении железа в этих растворах γ-FeO (OH) является продуктом коррозии довольно высокого порядка, образующимся в результате окисления первичных более растворимых продуктов коррозии железа — солей его закиси ($FeCl_2$), а, следовательно, лишь некоторая часть положительно заряженных частиц γ-Fe (OH) может попадать в электрические поля у поверхности металла, участвовать в переносе электричества и электрофоретически блокировать катодные участки поверхности (ср. действие «ржавого» катода [7]).

По нашим наблюдениям образование положительных золей гидроокиси железа во всем объеме жидкости при коррозии железа в растворах HCl имеет место уже при $pH_0 = 2{,}0$ и соответственно $pH_s = 4{,}7$ и особенно усиливается при $pH_0 = 4{,}0$ ($pH_s = 5{,}7$), т. е. при концентрации FeO^{+}-ионов в растворе, в среднем равной $1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-4}$ экв/л.

При окислении железа в растворах KOH также наблюдается образование золей во всем объеме жидкости при $pH_0 = 11$—12 и снижении его до 7,5—8,5. По данным электрофореза эти золи скорей нейтральны, чем положительны или отрицательны, причем они образованы уже α-формой гидроокиси железа. Можно полагать поэтому, что в указанном интервале значений pH происходит перезарядка частиц выделяющихся осадков, связанная с образованием α-формы. При дальнейшем увеличении pH, очевидно, можно ожидать появления отрицательных частиц гидроокиси, что должно в сильнейшей степени благоприятствовать торможению коррозии. Этому должно способствовать также то обстоятельство, что при высоких значениях pH первичным продуктом окисления является, главным образом, нерастворимая гидрозакись железа (особенно, в растворах чистой щелочи), район устойчивости которой отвечает значениям pH, лежащим выше 10 ($\sim 10{,}5$ по данным потенциометрического титрования щелочью солей закиси железа). Образуясь непосредственно на анодных участках поверхности (или во всяком случае очень близко от них) и подвергаясь дальнейшему окислению, гидрозакись быстро превращается в α-форму. Частицы последней, таким образом, также возникают на до-

* Этими нашими исследованиями не подтверждаются результаты работ некоторых авторов (см., например, [5]), утверждавших, что α-форма образуется главным образом при низких значениях pH.

статочно близком расстоянии от анодных участков. При отрицательном заряде этих частиц электрофоретическая блокировка анодных участков неизбежна, а вместе с ней и общее торможение коррозии.

Таким образом, в отличие от ранее развивавшихся взглядов на пассивацию железа в щелочных растворах как на процесс, связанный с отложением на поверхности металла мало растворимого в щелочи гидрата закиси железа (ср. [2]), нам представляется, что основной причиной торможения коррозии в растворах щелочей является отложение отрицательно заряженных пленок из гидроокиси железа,— ее α-формы,— поскольку в атмосфере воздуха закись железа не может быть устойчивой фазой и неизбежно должна окисляться. Этот вывод подкрепляется также тем, что и при анодной поляризации железных электродов в щелочах, по данным А. Н. Фрумкина с сотрудниками [8], образование гидрозакиси железа не вызывает пассивации поверхности, и лишь при достаточной плотности тока, когда появляется трехвалентное железо, наступает резкий подъем потенциала и пассивация анода. Имеется также указание в старой литературе [9], что пассивность, вызываемая растворами щелочей (а также карбонатов и фосфатов), требует присутствия кислорода.

Кроме того, как уже отмечалось выше, в очень концентрированных растворах KOH не достигается постоянное значение pH_s, а, следовательно, спустя более длительное время будет перейден и тот интервал значений pH, при котором гидрозакись железа может быть устойчивой фазой.

Механизм торможения процесса окисления железа в щелочных растворах, таким образом, не отличается от механизма торможения коррозии этого металла (а также, например, алюминия [10]) в растворах солей щелочных металлов с высоковалентными анионами, при действии которых также образуются отрицательно заряженные частицы соответствующих нерастворимых солей железа, электрофоретически блокирующие анодные участки поверхности (например, алюминий, железо в растворах ферроцианидов при известной концентрации).

Интересно, что перед наступлением полного затухания реакции наблюдается даже некоторое увеличение скорости окисления железа (рис. 1), что, повидимому, и связано с начинающейся перезарядкой частиц, влекущей прекращение частичной блокировки катодных участков и интенсификацию процесса на анодных участках.

В свете изложенных фактов и соображений нельзя ожидать широкого интервала концентрации щелочи, в котором могло бы наблюдаться полное торможение коррозии, что в действительности и имеет место. Этот интервал, в конце концов, определяется константой равновесия, к которому приводит реакция:

$$FeOOH + KOH \rightleftarrows FeOOK + H_2O$$

или, иными словами, константой диссоциации железистой кислоты

$$[FeO_2^-]\,[H^+] = \text{const.}$$

При достаточном увеличении концентрации щелочи количество осадка, переходящего в раствор, увеличивается, и скорость коррозии железа снова постепенно возрастает. По нашим данным в 3,0 N растворе KOH ($pH \approx 14{,}5$) на десятый день пребывания железа в растворе можно обнаружить 5 μг, а в 4,0 N ($pH \approx 14{,}6$)—35,0 μг Fe^{III} на литр* при указанном выше отношении поверхности металла к объему раствора.

---

* В некоторых работах, касающихся окисления железа в растворах едких щелочей (см. [3]), имеются указания на образование ферроатов — $K_2Fe^{II}O_2$ и ферратов — $K_2Fe^{VI}O_4$. В условиях проведенных опытов вряд ли можно говорить об этих продуктах. Образование ферроатов требует значительно более высокой концентрации щелочей, а для образования ферратов нужен более энергичный окислитель, чем молекулярный кислород, или значительно более высокая температура.

В работе принимали участие студенты-дипломанты химического факультета Латвийского государственного университета Л. Янсон-Камзол и Э. Лепик.

ВЫВОДЫ

1. Изучалась кинетика окисления железа (Fe — 10) в растворах чистой щелочи (KOH) и в растворах едкого кали в смеси с хлоридом калия (0,1—1,0 *N* KCl), при начальных значениях pH растворов (pH_0) = 9—14.

2. Параллельно с изучением кинетики окисления исследовалась также кинетика изменений pH растворов и в интервале pH_0 от 2—14 химический и фазовый состав нерастворимых продуктов окисления.

3. Установлено, что при значениях $pH < 11$ основным продуктом окисления является γ-модификация метаформы гидроокиси железа γ-FeO(OH) — лепидокрокит, а при $pH_0 > 11$ выделяется α-форма — α-Fe O(OH) — гетит.

4. Переход от γ- к α-форме сопровождается изменением сорбционных свойств гидроокиси железа с перезарядкой частиц осадков.

5. Высказано предположение, что торможение коррозии железа, наблюдаемое при определенных значениях pH растворов щелочи (13—14), обусловлено электрофоретической блокировкой анодных участков поверхности металла отрицательно заряженными частицами α-FeO(OH).

Академия наук Латвийской ССР
Институт химии
Рига

Поступила
24.VI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. К. Лепинь и А. Я. Вайваде, Журн. физ. химии, 28, 435, 1954.
2. Г. В. Акимов, Основы учения о коррозии и защите металлов, Металлургиздат, 1946, стр, 397; Korr. Met., 8, 201, 1932.
3. Ю. Р. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, Гос. н.-т. изд-во литер. по черной и цветной металл., 1941, стр. 581.
4. Л. Лепинь и З. Ошис, Latv. PSR Zin. Akad. Vestis 11, (76), 119, 1953.
5. W. H. Albrecht, Ber. 62, 1475 1929; A. Krauze, Zs. anorg. allg. Chem., 174, 1928; G. Schikorr, Zs. anorg. allg. Chem., 191, 322, 1930.
6. A. Krauze u. K. Pilavski, Zs. anorg. allge. Chem. 197, 301, 1931; A. Krauze u. W. Buczkowski, Zs. anorg. allg. Chem., 200, 144, 1931, ср. R. Fricke, F. Blaschke u. C. Schmitt, Berichte, 71, 1731, 1938.
7. Н. Д. Томашев, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд-во АН СССР, 1947, стр. 128.
8. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. К. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952, стр. 256—257 и сл.
9. Ю. Р. Эванс, [3], стр. 375.
10. Л. К. Лепинь, А. Я. Вайваде, З. Ф. Ошис, А. Стипрайс, Latv. PSR Zin. Akad. Vestis, 11 (28), 95, 1949.

ИЗМЕНЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

А. Н. Никитина и В. М. Сафонова

Показатели преломления измерены в широком интервале температур для сравнительно небольшого числа органических жидкостей [1—5].

Нами были определены показатели преломления восьми органических жидкостей; четыреххлористого углерода, дихлорэтана, тетрахлорэтилена, дициклопентадиена, циклогексана, н-гексана, н-гептана и н-октана в интервале температур от 20 до 100° С.

Изменения показателя преломления указанных соединений измерялись при непрерывном изменении температуры па приборе — рефрактометре непрерывного действия, сконструированном одним из авторов [6]. В основу действия этого рефрактометра положен метод диффракции Френеля, разработанный И. В. Обреимовым [7]. Изменения показателя преломления определялись числом диффракционных полос, прошедших за данный интервал температур, точность измерений $5 \cdot 10^{-5}$ единиц показателя преломления*.

Измерения проводились как при повышении температуры, так и при понижении ее в том же интервале температур с постоянной скоростью. Скорость изменения температуры была 1° в 3 мин.

Диффракционную полосу наблюдали на границе тени, отбрасываемой прозрачной плоскопараллельной пластинкой. При изменении температуры изменяется показатель преломления материала пластинки и ее толщина, и поэтому при пересчетах от изменения числа диффракционных полос к изменению показателя преломления необходимо вводить соответствующие поправки. Для этой цели нами были измерены изменения показателя преломления материала пластинки (стекла) и ее толщины в широком интервале температур (от 20 до 654° С). Измерения мы проводили при помощи колец равного наклона и полос диффракции Френеля методом И. В. Обреимова [8].

Начальные показатели преломления были измерены на обычном рефрактометре.

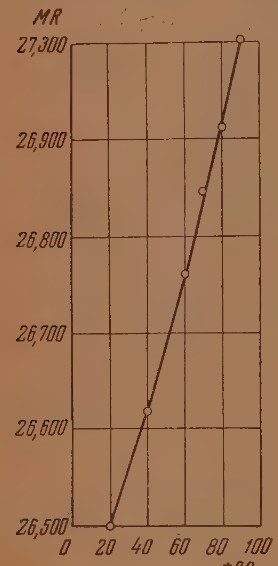


Рис. 1. Зависимость молекулярной рефракции четыреххлористого углерода от температуры

Значения показателей преломления приведены в таблице (см. стр. 358).

Воспользовавшись имеющимися литературными данными [9—12] значений плотностей исследованных нами веществ в том температурном интервале, в котором мы работали, мы рассчитали значения молекулярной рефракции.

Как видно из рис. 1—8, молекулярная рефракция четыреххлористого углерода, дихлорэтана, тетрахлорэтилена и дициклопентадиена возрастает при возрастании температуры, а н-гексана, н-гептана, н-октана и циклогексана уменьшается при увеличении температуры.

Изменение молекулярной рефракции исследованных нами веществ в интервале температур от 20 до 100° С составляет 1—2%, а у н-гексана и циклогексана около 0,5%.

* Прохождение одной диффракционной полосы соответствовало изменению показателя преломления на $\sim 5 \cdot 10^{-4}$.

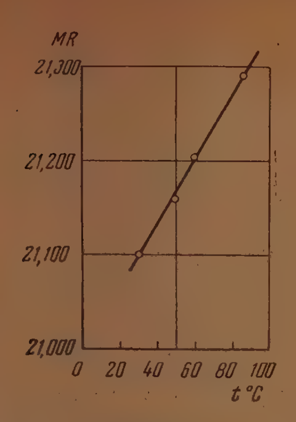


Рис. 2. Зависимость молекулярной рефракции дихлорэтана от температуры

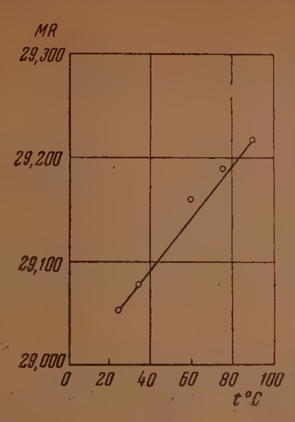


Рис. 3. Зависимость молекулярной рефракции тетрахлорэтилена от температуры

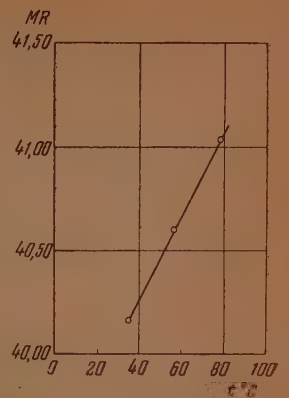


Рис. 4. Зависимость молекулярной рефракции дициклопентадиена от температуры

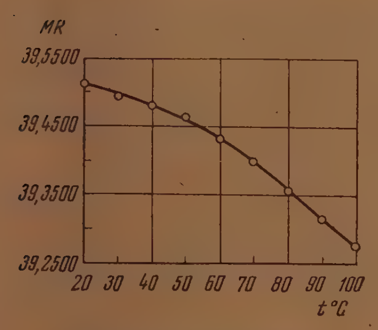


Рис. 5. Зависимость молекулярной рефракции н-октана от температуры

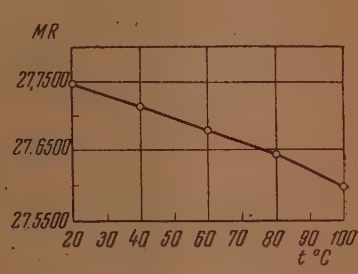


Рис. 6. Зависимость молекулярной рефракции циклогексана от температуры

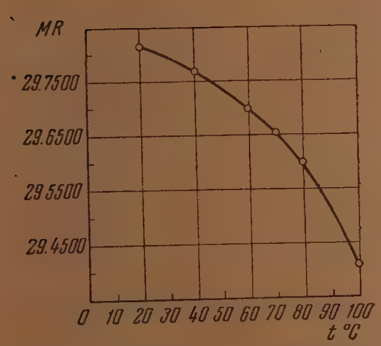


Рис. 7. Зависимость молекулярной рефракции н-гексана от температуры

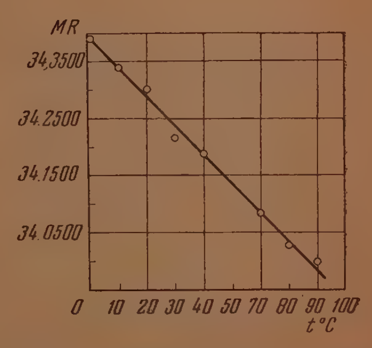


Рис. 8. Зависимость молекулярной рефракции н-гептана от температуры

Показатель преломления

Температура °C	CCl_4	Тетрахлорэтилен	Дихлорэтан	Дициклопентадиен	Гексан	Гептан	Октан	Циклогексан
20	1,4610	1,4775	1,446	—	1,3737	—	1,4080	1,4272
30	1,4556	1,4725	1,4409	—	1,3675	1,3799	1,3955	1,4209
35	—	—	—	1,5050	1,3645	1,3768	1,3928	1,4178
40	1,4508	1,4670	1,4360	1,5290	1,3615	1,3736	1,3901	1,4146
50	1,4456	1,4625	1,4310	1,4986	1,3550	1,3672	1,3846	1,4084
60	1,4404	1,4575	1,4261	1,4943	1,3486	1,3614	1,3790	1,4025
70	1,4352	1,4524	1,4209	1,4899	1,3420	1,3504	1,3729	—
80	1,4298	1,4472	1,4157	1,4856	1,3352	1,3491	1,3676	1,3892
90	1,4244	1,4420	1,4103	1,4814	1,3282	1,3429	1,3616	1,3822
95	1,4216	1,3935	1,4067	1,4792	1,3247	1,3349	1,3587	1,3791
100	—	—	1,4050	—	1,3210	1,3364	1,3558	1,3755

В своей работе, сделанной также методом диффракции Френеля, Г. Д. Гальперн, М. М. Кусаков и др. [2] наблюдали возрастание молекулярной рефракции для ряда других органических соединений в интервале температур от —60 до +40° С. Изменение молекулярной рефракции по их данным составляет 1—2%.

Известно, что молекулярная рефракция широко используется в физических и химических исследованиях, как независящая от температуры константа вещества. Как видно из наших данных, это справедливо лишь с оговоркой о степени точности.

В заключение выражаем сердечную благодарность И. В. Обреимову за руководство и неизменный интерес к работе.

ВЫВОДЫ

Измерены показатели преломления восьми органических жидкостей: четыреххлористого углерода, тетрахлорэтилена, дихлорэтана, дициклопентадиена, гексана, гептана, октана и циклогексана в интервале температур от 20 до 100° С.

Обнаружено, что молекулярная рефракция указанных соединений является величиной, зависящей от температуры.

Академия наук СССР
Институт органической химии
Москва

Поступила
28. VI. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Технич. энциклопедия, Справочник, физ..химич. и технологических величин, т. 1, М., 1928; т. 8, М., 1932.
2. G. Egloff, Physical Constans of Hydrocarbons, N. Y. 1939; V, II, 1940; V, III, 1946; V, IV, 1947.
3. R. W. Schiessler, J. N. Corby, D. G. Clarke C. S. Rouwland, W. S. Slvatman, CH. Herr, Proc. Ann. Meeting Amer. Perrol. Inst. 23, 15, 111, 1942.
4. A. Forriati, A. R. Glasgow, C. B. Willungam, F. D. Rossinu, Journ. Res. Nat. Bur. of Stand., 36, 119, 1695, 1946.
5. Г. Гальперн, Л. А. Коновалова, М. М. Кусаков, Тр Ин-та нефти, 1, вып. 2, 1950.
6. А. Н. Никитина и И. В. Обреимов, Изв. АН СССР, сер. физич., 14, 557. 1950.
7. И. В. Обреимов, О приложении френелевой диффракции для физических и технических измерений, Из-во АН СССР, М.—Л., 1945.
8. И. В. Обреимов, ЖЭТФ, 16, 253, 1946.
9. S. D. Young, Sci. Proc. Royal Dublin Soc., 12, 374, 1910.
10. Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, 1, 282, 1923.
11. W. Herz, W. Ratnmann, Chem. Zs., 36, 1417, 1912.
12. E. M. Jager, Zs anorg. allgem. Chem. 10, 1, 1917, 34, 1, 1944.
13. P. J. Willson, L. H. Wells, Chem. Rev., 34, 1, 1944.

ВОЛЬФРАМАТНЫЙ И СУЛЬФАТНЫЙ ОБМЕН С УЧАСТИЕМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ЛИТИЯ И КАЛИЯ В РАСПЛАВАХ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ

А. И. Кислова, В. И. Посыпайко и А. Г. Бергман

Одними из многих исследуемых рядов взаимных систем являются системы, образованные сульфатами и вольфраматами лития и калия в сочетании с различными анионами. Эти два (изучаемых параллельно) ряда систем вызывают заслуженный интерес со стороны исследователей.

В настоящее время сульфатный ряд является более изученным, нежели вольфраматный. В результате систематического исследования в расплавах двойных, тройных, тройных взаимных [1], а также многокомпонентных систем [2], с участием вольфраматов лития и калия нами накоплен весьма интересный материал в этой области.

В статье мы имеем целью, во-первых, привести данные наших исследований в расплавах двойных систем, образованных вольфраматами с другими анионами в сочетании с катионами лития и калия; во-вторых, сравнить полученные данные с аналогичными системами сульфатного ряда тех же щелочных металлов. На основании этого сравнения можно сделать некоторые обобщающие выводы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом исследования явился визуально-политермический метод, основанные положения которого указывались нами ранее [2, 3]. В работе применялись соли марки «химически чистые для анализа» с двойной перекристаллизацией. Вольфраматы и метабораты лития и калия получались сплавлением их свежеосажденных карбонатов с трехокисью вольфрама и борным ангидридом в количествах, соответствующих стехиометрическим уравнениям [4]:

$$Li_2CO_3 + WO_3 \rightarrow Li_2WO_4 + CO_2\uparrow$$
$$K_2CO_3 + WO_3 \rightarrow K_2WO_4 + CO_2\uparrow$$
$$Li_2CO_3 + B_2O_3 \rightarrow 2LiBO_2 + CO_2\uparrow$$
$$K_2CO_3 + B_2O_3 \rightarrow 2KBO_2 + CO_2\uparrow$$

Температуры плавления полученных вольфраматов и метаборатов лития и калия нами приняты следующие: Li_2WO_4 — 738°; K_2WO_4 — 926°; $LiBO_2$ — 843°; KBO_2 — 947°, полностью совпадавшие с литературными данными [5], [6].

Ниже излагаем результаты экспериментальных исследований по двойным системам вольфраматов лития и калия, в сочетании с рядом анионов, именно: Cl', F', NO_3', BO_2', CrO_4'', SO_4''.

Двойные системы с участием вольфрамата лития (табл. 1, рис. 1)

Все описываемые двойные системы исследованы впервые.

Двойная система $Li_2WO_4 — (LiBO_2)_2$. Установлено химическое инконгруэнтно плавящееся соединение состава: $3Li_2WO_4 \cdot 2LiBO_2$. Переходная точка отвечает 710° и 19% $(LiBO_2)_2$ и эвтектическая — 686° и 8% $(LiBO_2)_2$. Переход α- и β-форм $(LiBO_2)_2$ отмечен при 814° и 87,5% $(LiBO_2)_2$.

Двойная система $Li_2WO_4 — Li_2Cl_2$. Система эвтектическая с эвтектикой при 490° и 41,5% Li_2WO_4. У вольфрамата лития по данным

термодифференциального анализа обнаружено полиморфное превращение при 660°, поэтому на ветви Li_2WO_4 отмечено пересечение кривой при 77,5% вольфрамата лития.

На ветви кристаллизации хлорида лития при наличии в растворе 16,5% вольфрамата лития и 565° отмечено пересечение кривой, которое

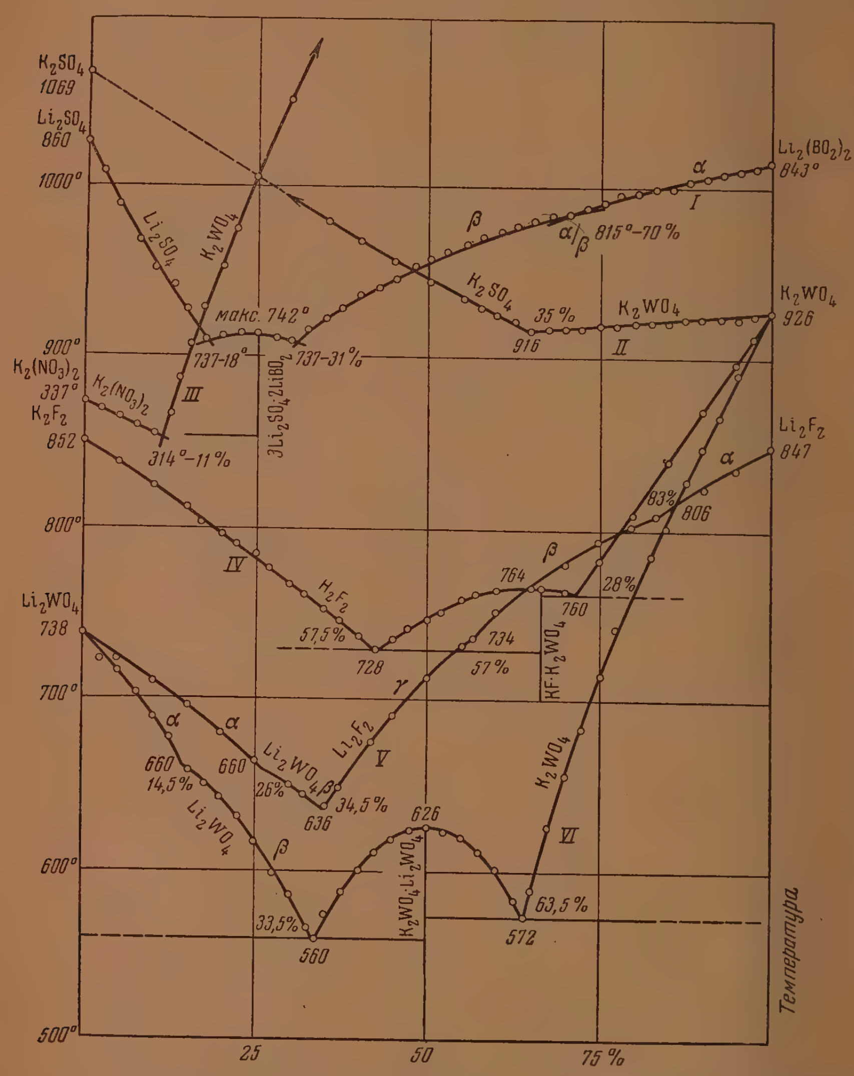


Рис. 1. Диаграммы плавкости двойных систем: *1* — Li_2SO_4 — $Li_2(BO_2)_2$; *2* — K_2SO_4 — K_2WO_4; *3* — $K_2(NO_3)_2$ — K_2WO_4; *4*—K_2F_2—K_2WO_4; *5* —Li_2WO_4— Li_2F_2; *6*—Li_2WO_4— K_2WO

Е. И. Банашек и А. Г. Бергман [7] объясняют наличием у хлористого лития гомеоморфного превращения; на дифференциальной кривой нагрева чистого LiCl это превращение не обнаруживается. Однако характер кристаллизации отдельных фаз на кривых плавления настолько различен, что появление каждой из них легко наблюдается визуально.

Двойная система $Li_2WO_4 — Li_2SO_4$. Система является эвтектической с эвтектикой при 596° и 68% сульфата лития. Переход α- и β-форм Li_2WO_4 фиксируется при 37,5% сульфата лития и 660°.

Двойная система $Li_2WO_4 — Li_2F_2$ (рис. 2) характеризуется простой эвтектикой при 636° и 34,5% фторида лития.

Ветвь вольфрамата лития при 26% фторида лития и 660° имеет излом, отвечающий α- и β-формам Li_2SO_4. На ветви фторида лития наблюдаются

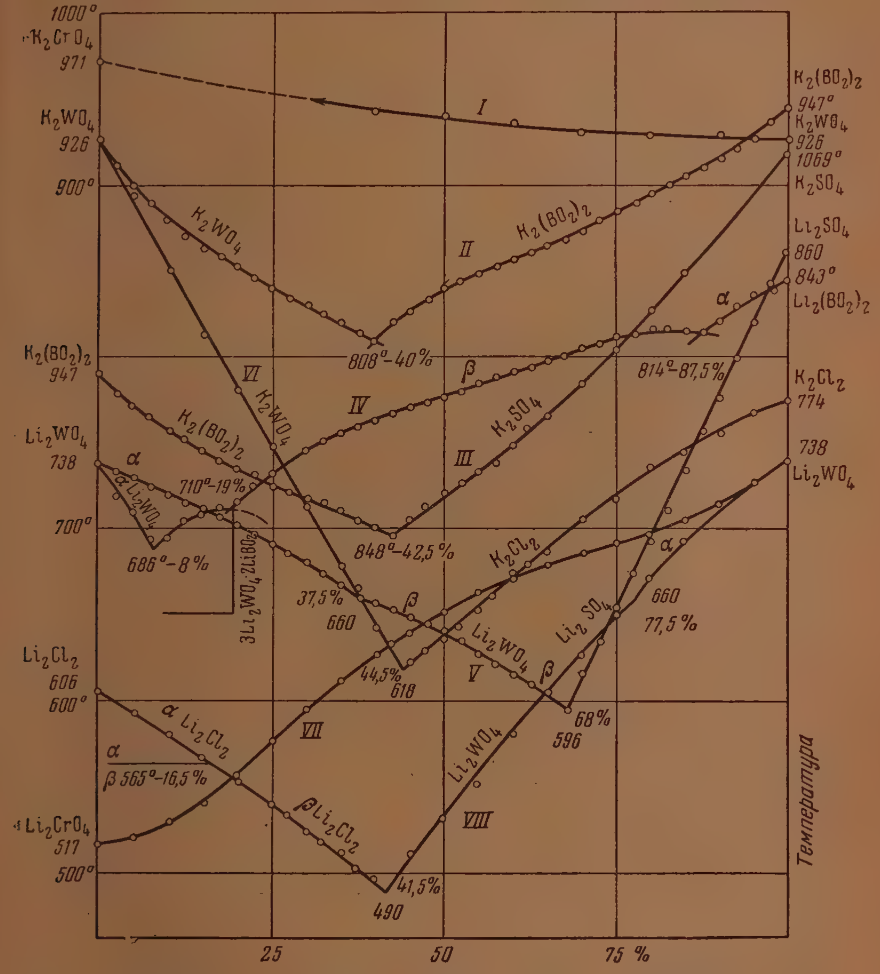


Рис. 2. Диаграммы плавкости двойных систем: *1* — K_2WO_4 — K_2CrO_4; *2* — K_2WO_4 — $K_2(BO_2)_2$; *3* — $K_2(BO_2)_2$ — K_2SO_4; *4* — Li_2WO_4 — $Li_2(BO_2)_2$; *5* — Li_2WO_4 — Li_2SO_4; *6* — K_2WO_4 — K_2Cl_2; *7* — Li_2CrO_4 — Li_2WO_4; *8* — Li_2WO_4 — Li_2Cl_2

два незначительных перегиба при 734° и 57% фторида лития и 806° и 83% фторида лития, отнесенные авторами к числу гомеоморфных, так как по дифференциальной записи Е. И. Сперанской кривой нагрева чистого LiF это превращение не обнаруживается.

Двойная система $Li_2WO_4 — Li_2CrO_4$. В системе обнаружен непрерывный ряд твердых растворов. Кривая плавления имеет S-образный вид без минимума.

Двойная система $Li_2WO_4 — Li_2(NO_3)_2$ не исследована из-за малой растворимости (1,5%) вольфрамата лития в нитрате лития и термического разложения сплава.

Для подтверждения характеристики описанных двойных систем приводим результаты их экспериментального исследования, сведенные в табл 1.

Таблица 1

Двойные системы

$Li_2WO_4—Li_2(BO_2)_2$		$Li_2WO_4—Li_2Cl_2$		$Li_2WO_4—Li_2SO_4$		$Li_2WO_4—Li_2F_2$		$Li_2WO_4—Li_2CrO_4$		$Li_2WO_4—K_2WO_4$		$Li_2SO_4—Li_2(BO_2)_2$	
% $Li_2(BO_2)_2$*	t°**	% Li_2WO_4	t°	% Li_2SO_4	t°	% Li_2F_2	t°	% Li_2CrO_4	t°	% K_2WO_4	t°	$Li_2(BO_2)_2$	t°
0,0	738	0,0	606	0,0	738	0,0	738	0,0	738	0,0	738	0,0	860
2,5	718	5,0	592	2,5	734	5,0	724	5,0	726	2,5	724	2,5	840
5,0	710	10,0	580	5,0	730	10,0	710	10,0	714	5,0	716	5,0	820
7,5	694	15,0	568	7,5	724	15,0	695	15,0	704	7,5	704	7,5	800
10,0	694	20,0	552	10,0	720	20,0	680	20,0	696	10,0	690	10,0	782
12,5	704	25,0	540	12,5	716	25,0	664	25,0	690	12,5	678	12,5	774
15,0	710	30,0	524	15,0	712	30,0	650	30,0	684	15,0	656	15,0	756
17,5	710	35,0	512	17,5	705	32,0	644	35,0	678	17,5	648	17,5	736
20,0	716	37,0	502	20,0	702	35,0	638	40,0	670	20,0	644	20,0	740
22,5	724	40,0	496	22,5	696	37,0	648	45,0	662	22,5	632	22,5	740
25,0	730	45,0	510	25,0	690	40,0	660	50,0	650	25,0	618	25,0	742
27,5	740	50,0	530	27,5	685	42,0	674	55,0	638	27,5	598	27,5	740
30,0	744	55,0	550	30,0	680	45,0	690	60,0	626	30,0	586	30,0	738
32,5	750	60,0	580	32,5	674	50,0	712	65,0	610	32,5	566	32,5	744
35,0	754	65,0	602	35,0	666	55,0	730	70,0	594	35,0	574	35,0	750
37,5	760	70,0	626	37,5	660	60,0	750	75,0	576	37,5	586	37,5	756
40,0	762	75,0	650	40,0	656	65,0	766	80,0	556	40,0	600	40,0	746
42,5	765	77,0	660	42,5	652	70,0	778	85,0	540	42,5	610	42,5	770
45,0	770	80,0	670	45,0	648	75,0	792	90,0	530	45,0	618	45,0	774
47,5	773	85,0	692	47,5	644	80,0	802	95,0	520	47,5	622	47,5	782
50,0	776	100	738	50,0	636	85,0	812	100	517	50,0	626	50,0	786
52,5	780	—	—	52,5	634	90,0	822	—	—	52,5	622	52,5	790
55,0	782	—	—	55,0	624	95,0	834	—	—	55,0	618	55,0	796
57,5	786	—	—	57,0	620	100	847	—	—	57,5	610	57,5	800
60,0	790	—	—	60,0	614	—	—	—	—	60,0	600	60,0	802
62,5	794	—	—	62,5	608	—	—	—	—	62,5	582	65,0	808
65,0	798	—	—	65,0	600	—	—	—	—	65,0	588	70,0	815
67,5	800	—	—	68,0	596	—	—	—	—	67,5	624	75,0	820
70,0	804	—	—	70,0	614	—	—	—	—	70,0	654	80,0	826
72,5	808	—	—	72,5	634	—	—	—	—	72,5	682	90,0	836
75,0	810	—	—	75,0	652	—	—	—	—	75,0	712	100	843
77,5	812	—	—	77,5	674	—	—	—	—	77,5	740	—	—
80,0	814	—	—	80,0	690	—	—	—	—	80,0	760	—	—
82,5	814	—	—	82,5	710	—	—	—	—	82,5	782	—	—
85,0	814	—	—	85,0	734	—	—	—	—	85,0	800	—	—
87,5	814	—	—	87,5	756	—	—	—	—	87,5	826	—	—
90,0	820	—	—	90,0	776	—	—	—	—	90,0	846	—	—
92,5	828	—	—	92,5	800	—	—	—	—	92,5	864	—	—
95,0	836	—	—	95,0	818	—	—	—	—	95,0	890	—	—
97,5	840	—	—	97,5	842	—	—	—	—	97,5	910	—	—
100	843	—	—	100	860	—	—	—	—	100	926	—	—

* % добавляемого компонента.

** Температура появления первых кристаллов.

Характер кривых плавления отображен на рис. 1 *.

Двойная система $K_2WO_4 — K_2(BO_2)_2$ (рис. 2, табл. 2). Исследована нами впервые. В системе простая эвтектика при 808° и 40% $K_2(BO_2)_2$,

* На рис. 1 и 2 кривые плавкости некоторых двойных систем смещены относительно оси температур.

Таблица 2

Двойные системы

K_2WO_4—$K_2(BO_2)_2$		$K_2(NO_3)_2$—K_2WO_4		K_2WO_4—K_2Cl_2		K_2WO_4—K_2SO_4		K_2F_2—K_2WO_4		K_2WO_4—K_2CrO_4		K_2SO_4—$K_2(BO_2)_2$	
$\%K_2(BO_2)_2$	$t°$	$\%K_2WO_4$	$t°$	$\%K_2Cl_2$	$t°$	$\%K_2SO_4$	$t°$	$\%K_2WO_4$	$t°$	$\%K_2CrO_4$	$t°$	$\%K_2SO_4$	$t°$
0,0	926	0,0	337	0,0	926	0,0	926	0,0	852	0,0	926	0,0	947
2,5	910	2,0	332	5,0	894	2,5	924	5,0	838	10,0	928	2,5	930
5,0	898	5,0	326	10,0	850	5,0	922	10,0	824	20,0	928	5,0	924
7,5	890	7,0	321	15,0	812	7,5	922	15,0	812	30,0	930	7,5	918
10,0	878	10,0	318	20,0	780	10,0	922	17,0	804	40,0	936	10,0	910
12,5	868	12,0	328	25,0	746	12,5	922	20,0	796	50,0	940	12,5	904
15,0	862	13,5	350	30,0	712	15,0	920	22,0	790	60,0	942	15,0	898
17,5	857	15,0	370	35,0	678	17,5	920	25,0	783	—	—	17,5	892
20,0	852	17,0	392	37,0	664	20,0	920	27,0	776	—	—	20,0	886
22,5	846	20,0	416	40,0	642	22,5	918	30,0	766	—	—	22,5	882
25,0	840	22,0	438	42,0	632	25,0	918	32,0	760	—	—	25,0	878
27,5	834	25,0	468	45,0	622	27,5	916	35,0	752	—	—	27,5	875
30,0	830	30,0	514	47,0	628	30,0	916	37,0	745	—	—	30,0	872
32,5	826	32,0	Разложение	50,0	638	32,5	916	40,0	736	—	—	32,5	866
35,0	820			52,0	642	35,0	916	42,5	728	—	—	35,0	862
37,5	816	—	—	55,0	652	37,5	920	45,0	734	—	—	37,5	857
40,0	808	—	—	57,0	660	40,5	924	47,0	740	—	—	40,0	852
42,5	820	—	—	60,0	672	42,5	928	50,0	746	—	—	42,5	848
45,0	826	—	—	62,0	678	45,0	934	52,0	750	—	—	45,0	858
47,5	834	—	—	65,0	686	50,0	944	55,0	758	—	—	47,5	864
50,0	840			70,0	704	55,0	956	57,0	760	—	—	50,0	872
52,5	844			75,0	716	60,0	968	60,0	763			52,5	878
55,0	848			80,0	734	65,0	980	65,0	764			55,0	884
57,5	852			85,0	744	100	1069	70,0	762			57,5	890
60,0	856			90,0	754			75,0	780			60,0	900
62,5	860			95,0	766			80,0	805			65,0	918
65,0	864			100	774			85,0	838			70,0	936
67,5	868							90,0	868			75,0	956
70,0	872							95,0	896			80,0	978
72,5	880							100	926			90,0	1000
75,0	884											100	1069
77,5	896												
80,0	894												
82,5	900												
85,0	905												
87,5	910												
90,0	916												
92,5	920												
95,0	926												
97,5	936												
100	947												

поэтому кривая ликвидуса состоит из двух ветвей: вольфрамата калия и метабората калия.

Двойная система $K_2WO_4 — K_2(NO_3)_2$ (рис. 2, табл. 2) впервые исследована нами до содержания 30% в расплаве вольфрамата калия и 514°. По своему характеру система является эвтектической с эвтектической точкой при 314° и 11% вольфрамата калия. Дальнейшее исследование системы оказалось невозможным из-за малой растворимости вольфрамата калия в нитрате калия и термического разложения сплава, что является отличным от аналогичной системы сульфатного ряда $K_2SO_4 — K_2(NO_3)_2$ [8], [9], исследование которой проведено полностью.

Двойная система $K_2WO_4 — K_2Cl_2$ исследована впервые. Система является эвтектической с эвтектической точкой при температуре 618° и 44,5% хлорида калия (рис. 1, табл. 2).

Двойная система $K_2WO_4 — K_2SO_4$ (рис. 2, табл. 2) ранее изучалась Амадори [10]. Температура плавления вольфрамата калия им принята 896°, нами 926° [6]. Наши исследования, проведенные до 65% состава сульфата калия, не подтвердили данных Амадори, установившего наличие твердых растворов в системе. Система по характеру — эвтектическая, ветви сульфата калия и вольфрамата калия пересекаются при 916° и 35% сульфата калия. Характер обеих ветвей указывает на то, что между обеими компонентами имеются ограниченные твердые растворы больших концентраций. Между величинами ионных радиусов, равных у SO_4'' 2,95 Å, а у WO_4'' 3,65 Å, имеется различие на 0,7 Å, а потому при малом ионном радиусе лития 0,6 Å [11] в системе $Li_2WO_4 — Li_2SO_4$ имеем резко выраженную эвтектику, вследствие чего концентрации взаимных твердых растворов компонентов вряд ли могут быть особенно большими. С повышением ионного радиуса катиона взаимная концентрация твердых растворов должна повышаться, поэтому в системе $K_2WO_4 — K_2SO_4$ имеем значительно бóльшую склонность к образованию твердых растворов. Обе ветви сульфата и вольфрамата калия пересекаются под достаточно тупым углом в эвтектической точке 916°, что явно указывает на наличие твердых растворов большой концентрации.

Кривая выше 970° экстраполирована и на рисунке в этой части показана пунктиром.

Двойная система $K_2WO_4 — K_2F_2$ (табл. 2, рис. 2) исследована впервые. В ней установлено соединение состава 1:1KF · K_2WO_4, плавящееся без разложения при 764°. Эвтектика со стороны вольфрамата калия расположена при 28% фторида калия и 760°, а со стороны фторида калия — при 57,5% K_2F_2 и 728°.

Двойная система $K_2WO_4 — K_2CrO_4$ (рис. 1, табл. 2) ранее исследована Амадори [12], по данным которого образуются твердые растворы без минимума кривой плавления. Нами повторено исследование ликвидуса до 60% хромата калия.

Общий характер системы совпадает с нашими данными, но с температурной разницей вследствие различно принятых температур плавления вольфрамата калия (по Амадори 896°, нами принята 926°).

Ниже в табл. 2 приведены экспериментальные данные двойных систем с участием вольфрамата калия, а на рис. 2 представлены диаграммы плавкости их.

Поскольку в дальнейшем преследуется цель сравнения свойств вольфраматов и сульфатов лития и калия в составе двойных систем, считаем целесообразным привести данные впервые исследованных кривых плавкости двойных систем сульфатов и метаборатов, а также и вольфраматов лития и калия.

Двойная система $Li_2SO_4 — Li_2(BO_2)_2$ (табл. 1, рис. 2) исследована впервые. В системе имеется конгруентное соединение $3Li_2SO_4 \cdot 2LiBO_2$, плавящееся при 742°, эвтектические точки: 737° и 18% $Li_2(BO_2)_2$ и 737° и 31% $Li_2(BO_2)_2$.

Двойная система $K_2SO_4 — K_2(BO_2)_2$ табл. 2, рис. 1) исследована впервые. Система является эвтектической с эвтектикой при 848° и 42,5% сульфата калия.

Двойная система $Li_2WO_4 — K_2WO_4$ (табл. 1, рис. 2) исследована ранее ван-Лимптом [13]. Установлено конгруентное соединение состава 1:1 $Li_2WO_4 \cdot K_2WO_4$ плавящееся при температуре 732° эвтектические точки: 732° и 32%, 575° и 63,5% вольфрамата калия. Нами повторена система. Наши данные подтверждают общий характер кривой, однако различие принятых температур плавления вольфрамата калия (933° и 926°) обусловило и разницу в температурах плавления указанного соединения 626° и эвтектических точек: 560° и 33,5%; 575° и 63,5% вольфрамата калия.

Для сравнения рассмотренного нами вольфраматного ряда двойных систем щелочных металлов лития и калия с сульфатным рядом систем с теми же анионами и катионами, составлена сводная табл. 3. В ней наглядно представлен характер каждой системы в соответствии с нашими данными и данными других авторов.

При сравнивании попарно двойных систем из вольфраматов и сульфатов лития и калия с одноименными анионами обращает на себя внимание сходство этих двух параллельных рядов систем.

Анализируя данные табл. 3, можно указать:

Двойные системы $Li_2WO_4 - Li_2(BO_2)_2$ и $Li_2SO_4 - Li_2(BO_2)_2$ характеризуются наличием анионных комплексов с близкими температурами плавления.

Системы $Li_2WO_4 - Li_2Cl_2$ и $Li_2SO_4 - Li_2Cl_2$ — эвтектические со сходными составами и температурами плавления эвтектик.

Двойные системы $Li_2WO_4 - Li_2F_2$ и $Li_2SO_4 - Li_2F_2$ — также эвтектические с более высокой температурой плавления, чем соответствующие хлоридные системы.

Системы $Li_2WO_4 - Li_2CrO_4$ и $Li_2SO_4 - Li_2CrO_4$ обе образуют непрерывные ряды твердых растворов. Что касается систем $Li_2WO_4 - Li_2(NO_3)_2$ и $Li_2SO_4 - Li_2(NO_3)_2$, то они трудно сравнимы из-за отсутствия данных по системе с участием вольфрамата лития.

Две двойные системы, именно $Li_2WO_4 - Li_2SO_4$ и $K_2WO_4 - K_2SO_4$, являются как бы переходом к системам с участием вольфрамата калия. Они обе имеют эвтектический характер, что еще больше подтверждает справедливость наших выводов при описании системы $K_2WO_4 - K_2SO_4$.

Системы $K_2WO_4 - K_2(BO_2)_2$ и $K_2SO_4 - K_2(BO_2)_2$ аналогичны между собой не только по характеру, но и по температурам плавления и по составу эвтектик.

Двойные системы $K_2WO_4 - K_2(NO_3)_2$ и $K_2SO_4 - K_2(NO_3)_2$ также эвтектические с близкими температурами плавления и составами эвтектик.

Почти то же можно сказать и по следующей паре систем: $K_2WO_4 - K_2Cl_2$ и $K_2SO_4 - K_2Cl_2$.

Отличными от предыдущих эвтектических систем являются системы $K_2WO_4 - K_2F_2$ и $K_2SO_4 - K_2F_2$, образующие конгруентные комплексные соединения состава 1 : 1 с близкими температурами плавления. Эти системы отличаются по характеру также и от аналогичных систем с участием лития, имеющих эвтектический характер.

Системы $K_2WO_4 - K_2CrO_4$ и $K_2SO_4 - K_2CrO_4$ характеризуются наличием непрерывных рядов твердых растворов, что является общим свойством для систем с участием хроматов не только калия, но и лития.

Все описанные системы характеризуются попарным сочетанием одноименных катионов лития или калия с различными анионами. Две последние системы $Li_2WO_4 - K_2WO_4$ и $Li_2SO_4 - K_2SO_4$ отличаются сочетанием одноименных анионов WO_4'' и SO_4'' с катионами лития и калия и являются представителями вольфраматного и параллельного ему сульфатного ряда двойных систем. Несмотря на то что они представляют два различных ряда систем, общим для них является наличие на кривых плавкости конгруентно плавящихся соединений.

В качестве обобщения можно указать:

1) большинство двойных систем вольфраматов и сульфатов лития и калия, указанных в табл. 3, имеют простой эвтектический характер, исключение представляют литиевые системы с участием аниона BO_2' и калиевые системы с анионом F', а также вольфраматно-сульфатные системы лития и калия, образующие соединения;

2) обращает на себя внимание то, что сульфат лития имеет более высокую температуру плавления (850°), нежели вольфрамат лития (738°), образует эвтектические сплавы в системах с более низкой температурой

Таблица 3

Сводная таблица двойных систем

Двойные системы	Характер системы	Наши данные: t° плавления эвтектики	Наши данные: % состав	Данные других авторов: t° плавления эвтектики	Данные других авторов: % состав
$Li_2WO_4 \rightarrow Li_2(BO_2)_2$	Соединение инконгр. состава $3Li_2WO_4$. $2LiBO_2$ с максим. 710° и 19%	686°	8	—	—
$Li_2SO_4 \rightarrow Li_2(BO_2)_2$	Соединен. конгруент. состава $3Li_2SO_4$ и $2LiBO_2$ с максим. 742° 25%	737° и 737°	18 и 31	—	—
$Li_2WO_4 \rightarrow Li_2Cl_2$	Эвтектика	490°	41,5	—	—
$Li_2SO_4 \rightarrow Li_2Cl_2$	»	—	—	478° [13] [14]	46,5
$Li_2WO_4 \rightarrow Li_2F_2$	Эвтектика	636°	34,5	—	—
$Li_2SO_4 \rightarrow Li_2F_2$	»	—	—	532°*	28
$Li_2WO_2 \rightarrow Li_2CrO_4$	Непрерывный ряд твердых растворов	Без максимума и минимума		—	—
$Li_2SO_4 \rightarrow Li_2CrO_4$	То же	—	—	С минимумом при 429°**	
$Li_2WO_4 \rightarrow Li_2(NO_3)_2$	Не исследована	—	—	—	—
$Li_2SO_4 \rightarrow Li_2(NO_3)_2$	Эвтектика	—	—	252 [8], [16]	96
$Li_2WO_4 \rightarrow Li_2SO_4$	»	596°	68	—	—
$K_2WO_4 \rightarrow K_2SO_4$	»	916°	35	—	—
$K_2WO_4 \rightarrow K_2(BO_2)_2$	Эвтектика	808°	40	—	—
$K_2SO_4 \rightarrow K_2(BO_2)_2$	»	848°	42	—	—
$K_2WO_4 \rightarrow K_2(NO_3)_2$	»	314°	89	—	—
$K_2SO_4 \rightarrow K_2(NO_3)_2$	»	—	—	332° [8], [9]	94
$K_2WO_4 \rightarrow K_2Cl_2$	»	618°	44,5	—	—
$K_2SO_4 \rightarrow K_2Cl_2$	»	—	—	698° [13]	60
$K_2WO_4 \rightarrow K_2F_2$	Соедин. конгруентн. состав $KF.K_2WO_4$ максим. 764°	760 и 728°	28 и 57,5	—	—
$K_2SO_4 \rightarrow K_2F_2$	Соедин. конгруентн. состав $KF.K_2SO_4$ максим. 886°	—	—	883 и 788°	26 и 71*
$K_2WO_4 \rightarrow K_2CrO_4$	Непрерывн. ряд твердых растворов	Без максимума и минимума		—	
$K_2SO_4 \rightarrow K_2CrO$	То же	—	—	Без максимума** и минимума	
$Li_2WO_4 \rightarrow K_2WO_4$	Соединен. конгруентн. максим. 626° состава: $Li_2WO_4.K_2WO_4$	560 и 575°	33,5 и 63,5	Макс. 632, 572 и 575°	32 и 63,5 [16]
$Li_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4$	Соединен. конгруентн. максим. 736° состава: $Li_2SO_4.K_2SO_4$	535 и 712°	20,4 и 60,6	Макс. 716, 536 и 698°	20 и 60 [17]

* Данные Е. И. Сперанской опубликованы в Изв. СФХА АН СССР, 25, 1954.

** Данные Н. Н. Волкова и Н. А. Дубинской опубликованы в рефератах научн.-исслед. работ за 1949 г. Научно-исслед. ин-та при Иркутском гос. ун-те.

плавления, чем последний, для сульфата калия наблюдается обратное явление;

3) отмечено сходство в ряду изученных двойных систем с соответствующими системами сульфатного ряда, несмотря на заметное различие ионных радиусов их (SO_4'' — 2,95° Å, а WO_4'' — 3,65° Å), строение электронных слоев атомов серы и вольфрама и значительное расстояние между ними в периодической системе Д. И. Менделеева.

ВЫВОДЫ

1. Изучены визуально-политермическим методом плавкости поверхности ликвидуса четырнадцати двойных систем с участием вольфраматов и метаборатов лития и калия (см. табл. 1 и 2).

2. Проведено сравнение характера двойных систем вольфраматов лития и калия с аналогичными системами сульфатного ряда (см. табл. 3).

3. Установлено сходство в ряду изученных двойных систем с соответствующими системами сульфатного ряда щелочных металлов лития и калия.

Кубанский сельхозяйственный
институт
Краснодар

Поступила
29. VI. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Бергман, А. И. Кислова и В. И. Посыпайко, ДАН, 88, 5, 815, 1953.
2. А. Г. Бергман, А. И. Кислова и В. И. Посыпайко, Журн. общ. химии, 24, 7, 1954.
3. А. Г. Бергман, А. И. Кислова и Е. И. Коробка, Журн. общ. химии, 24, 7, 1137, 1954.
4. И. М. Кулешов, Журн. общ. химии, 21, 406, 1952.
5. Техническая энциклопедия, Справочник физико-химических величин, т. VI, 179, М., 1931.
6. А. Н. Крестовников и А. С. Шахов, Термодинамические и физико-химические свойства редких металлов (вольфрам, молибден, титан, тантал и ниобий, М., ГОНТИ, 1939, стр. 46.
7. А. Г. Бергман и Е. И. Банашек, Изв. СФХА АН СССР, 23, 201, 1953.
8. Г. А. Бухалова, М. Л. Шолохович и А. Г. Бергман, ДАН, 71, 287, 1950.
9. M. Amadori, Atti d. Inst. Veneto, 72, 893., 1913.
10. М. Амадори, цит. по Технической энциклопедии, Справочник физико-химических величин, VI, 179, 1931.
11. Г. Берг, Геохимия месторождений полезных ископаемых, М. — Л., ГОНТИ, 1933, стр. 204—212.
12. М. Амадори, цит. по Технической энциклопедии, Справочник физико-химических величин, т. 1, 179, 1931.
13. О. С. Домбровская, Журн. общ. химии 3, 1007, 1933.
14. М. А. Клочко, Журн. физ. химии, 3, 1026, 1933.
15. M. Amadori, Atti Accad. Lincei, 22, 333, 1913.
16. von Liempt, Zs. anorg. allg. Chem., 143, 285, 1925.
17. E. Nacken, N. J. f. Mineral., Geol. u. Paläont., B. B., 24, 1, 1907.

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ АЛКОКСИСИЛАНОВ В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ОТ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ К ПАРУ

А. П. Крешков, В. И. Елинек, И. П. Смиренкина и В. Д. Матвеев

Для исследования элементоорганических соединений вообще и кремнийорганических, в частности, необходимо очистить их от сопутствующих посторонних примесей. Выделение кремнийорганического соединения в химически чистом состоянии часто весьма затруднительно вследствие недостаточной разработки соответствующих методов выделения, очистки и идентификации. В литературе часто приводятся различные значения температур плавления и кипения для одного и того же соединения.

Примером может служить трифенилсиланол, для которого в литературе указаны т. пл. 139—141° [1], 148° [2] и 155° [3].

В данной работе представлен примененный нами впервые термографический экспресс-метод определения чистоты кремнийорганических соединений. В работе приводятся данные по исследованию некоторых алкоксисиланов.

Наиболее широкое развитие метод термографического анализа получил после введения в практику универсального регистрирующего пирометра Н. С. Курнакова [4], позволяющего произвести запись любого временного процесса, идущего с поглощением или выделением тепла. В настоящее время термический анализ широко применяется не только для изучения сплавов, минералов, руд и солей, но и при исследовании органических соединений [5], в том числе полимеров [6].

Мы применили этот метод анализа к кремнийорганическим соединениям для изучения особенностей фазовых переходов этого класса веществ в широком интервале температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термографическая запись процессов нагревания и кипения жидкостей производилась на регистрирующем пирометре Н. С. Курнакова, схема и принцип действия которого достаточно подробно описаны в литературе [7,8].

Для непрерывной регистрации температур при нагревании исследуемой и эталонной жидкостей были изготовлены медно-константановые термопары из проволоки диаметром 0,15 мм, с площадью прокатанного спая около 2 мм², покрытые тонкой защитной пленкой полимеризованного лака БФ-4.

Схема соединения термопар показана на рис. 1.

Термопара со спаями *1* и *2* служила для измерения температуры фазового перехода исследуемого алкоксисилана при его нагревании (простая термопара). Термопара со спаями *3* и *4* являлась дифференциальной. Один спай этой термопары помещался в исследуемый алкоксисилан, второй — в эталонную жидкость, находящуюся в тех же термических условиях, что и исследуемое вещество (обе жидкости нагреваются в одном массивном блоке).

Таким образом в пробирку с исследуемым соединением помещались спаи *2* и *3*; спай *4* помещался в эталонную жидкость; спай *1* погружался в воду с температурой 18° С, термостатированную в сосуде Дьюара. В качестве эталона применялась соответствующая жидкость, не претерпевавшая каких-либо превращений в области температур, близких к температуре кипения исследуемого вещества.

Анализируемое вещество и эталон наливались равными объемами 0,15—0,20 мл в тщательно вымытые и высушенные кварцевые пробирки с внутренним диаметром 4 мм и высотой 40 мм. Пробирки укреплялись в крышке металлического блока, после чего крышка накладывалась на блок таким образом, чтобы пробирки располагались в нем строго по оси цилиндрических отверстий.

Блок устанавливался на неподвижной внутренней стойке цилиндрической нагревательной электропечи, находящейся при этом в нижнем положении, после чего спаи термопар погружались в исследуемую и эталонную жидкости в порядке, описанном выше. При выполнении последней операции строго соблюдалось условие, чтобы спаи не касались дна и стенок пробирок и были одинаково погружены в жидкости.

После этого производился предварительный десятиминутный прогрев цилиндрической печи при фиксированном электрическом режиме и устанавливалась необходимая чувствительность гальванометров G_1 и G_2 простой и дифференциальной термопар * при помощи магазинов сопротивлений R_1 и R_2 (рис. 1).

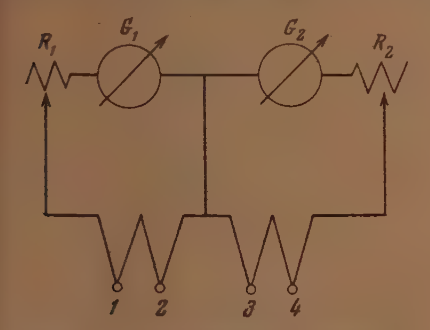


Рис. 1. Схема соединения термопар

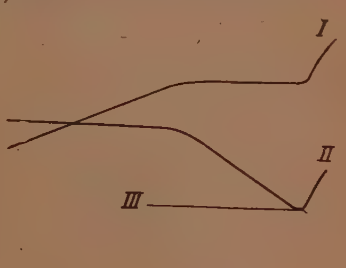


Рис. 2. Схематическое выражение процесса нагревания и кипения жидкости

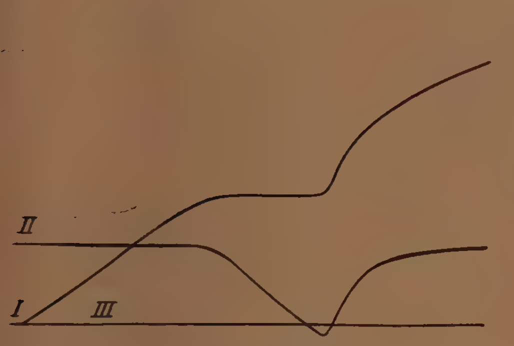


Рис. 3. Термограмма химически чистого тетраэтоксисилана

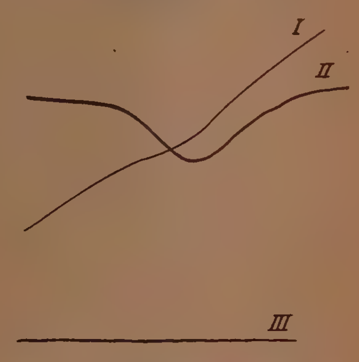


Рис. 4. Термограмма технического тетраэтоксисилана

Затем цилиндрическая печь поднималась до фиксированного рабочего положения, и производилась съемка термограммы на установке Н. С. Курнакова.

Схематическое выражение процесса нагревания и кипения жидкости на термограмме показано на рис. 2. Кривая *I* на этом рисунке соответствует записи простой термопары, кривая *II* — дифференциальной.

При достижении т. кип. исследуемого алкоксисилана смещение «зайчика» простой термопары прекращается (площадка на кривой *I*), и в то же время начинается быстрое движение «зайчика» дифференциальной термопары вследствие быстро растущей разности температур между постоянной температурой кипящего алкоксисилана и температурой нагревающегося эталона.

При полном выкипании алкоксилана «зайчик» простой термопары снова резко смещается в прежнем направлении; одновременно с этим меняется направление смещения «зайчика» дифференциальной термопары (перегиб на кривой *II*).

Для определения начала отсчета температур на каждой термограмме наносилась линия постоянной температуры кипения дистиллированной воды (линия *III*).

Начало и конец процесса кипения с некоторым приближением определялись по точкам пересечения прямых, являющихся продолжением линий *I* и *II* до и после перегиба. Однако при установлении наклона площадок в расчет принимались лишь отрезки, отстоящие от этих точек пересечения на $^1/_4$ общей длины площадки.

* Чувствительность записи в °С на 1 мм шкалы в зависимости от сопротивления R_1 и R_2 в цепи каждого гальванометра градуировалась предварительно.

Объектами исследования служили: тетраметоксисилан, тетраэтоксисилан, тетрабутоксисилан, тетраизобутоксисилан, тетраизоамилоксисилан и некоторые другие кремнийорганические соединения и жидкости. Было установлено, что термограммы одних и тех же алкоксисиланов различной степени чистоты заметно отличаются друг от друга.

На рис. 3, 4 и 5 показаны термограммы: химически чистого тетраэтоксисилана, технического тетраэтоксисилана и смеси 90% химически чистого и 10% технического тетраэтоксисилана.

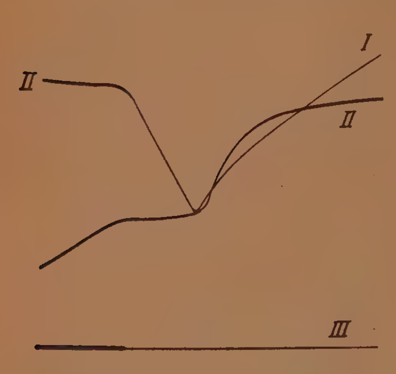


Рис. 5. Термограмма смеси 90% химически чистого и 10% технического тетраэтоксисилана

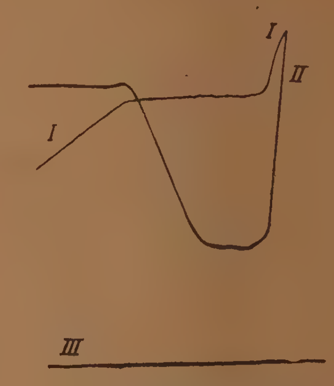


Рис. 6. Термограмма очищенного тетрабутоксилана

В качестве эталона при съемке соединений от $(CH_3O)_4Si$ до $(C_4H_9O)_4Si$ применялся тетраизоамилоксисилан, взятый в количестве 0,15 мл, а при $(C_5H_{11}O)_4Si$ — тетрафеноксисилан.

При рассмотрении кривых (рис. 3, 4 и 5) можно заметить, что для химически чистого тетраэтоксисилана ступенька на кривой *I* горизонтальна, и высота ее соответствует температуре кипения 166,1°С. Тот же участок на кривой *I* для образца технического тетраэтоксисилана имеет значительный наклон и выражен менее отчетливо; судя по границам скачка кривой *II* дифференциальной термопары начало кипения в этом случае соответствует температуре 177,3°С, конец 191,0°С; для смеси 90% химически чистого и 10% технического тетраэтоксисилана ступенька на кривой *I* имеет меньший, но явно заметный наклон; начало кипения в этом случае определяется температурой 166,8°, конец 169,2°С.

Анализ термограмм образцов очищенного и технического тетрабутоксисилана, показанных на рис. 6 и 7, позволяет установить между ними те же качественные различия.

Для очищенного тетрабутоксисилана ступенька на кривой *I* горизонтальна и соответствует температуре кипения 273°С. Для технического тетрабутоксисилана аналогичная ступенька имеет заметно выраженный наклон, увеличивающийся по мере уменьшения остатка кипящего продукта. Начало и конец кипения соответствуют температурам 274,5—282°С.

Таким образом полученные нами термограммы кремнийорганических соединений дают возможность сделать заключение о чистоте этих продуктов. Форма и наклон ступеньки, соответствующей кипению алкоксисилана на кривой температура — время при определенном режиме нагревания образца, очень чувствительны к чистоте продукта и происходящим в нем изменениям.

Справедливость такого заключения была проверена нами на термограммах очищенного тетраметоксисилана, тетраизобутоксисилана и тетраизоамилоксисилана. Эти термограммы представлены на рис. 8, 9 и 10.

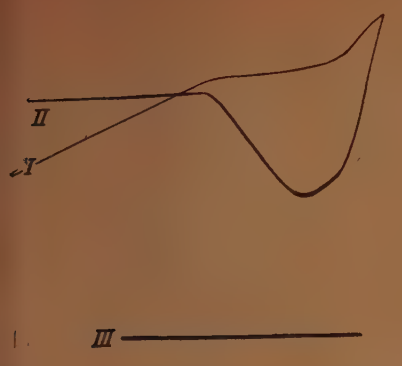


Рис. 7. Термограмма технического тетрабутоксисилана

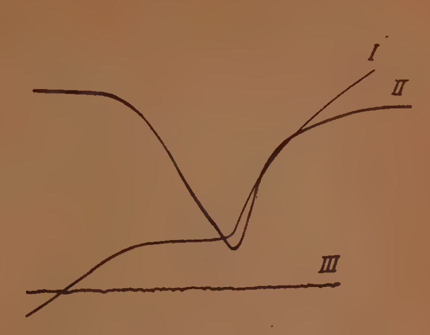


Рис. 8. Термограмма очищенного тетраметоксисилана

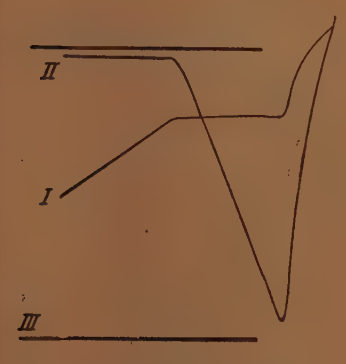


Рис. 9. Термограмма очищенного тетраизобутоксисилана

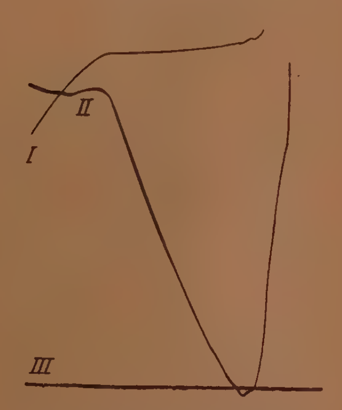


Рис. 10. Термограмма загрязненного тетраизоаминоксисилана

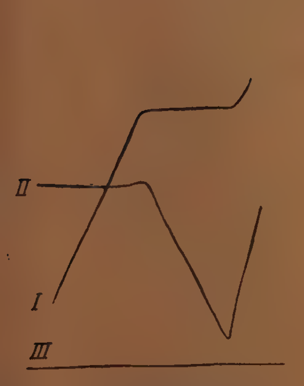


Рис. 11. Термограмма очищенного тетраизоамилоксисилана

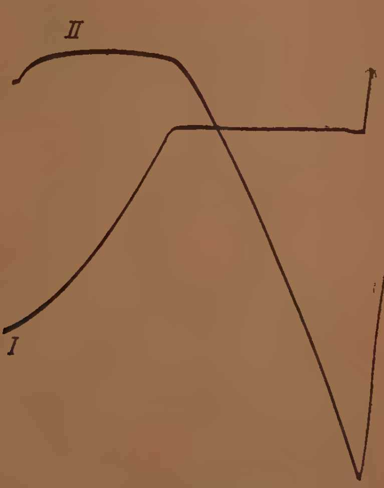


Рис. 12. Термограмма очищенного этилового спирта

Сравнивая положение ступенек на кривых *I* для всех трех указанных алкоксисиланов видно, что они являются горизонтальными, т. е. соответствуют постоянной температуре лишь для тетраметоксисилана и тетраизобутоксисилана. В третьем случае ступенька имеет заметный наклон. Это говорит об отсутствии примесей у первого и второго продуктов и наличии их в какой-то мере для третьего.

После повторной двукратной дестилляции тетраизоамилоксисилана температурная ступенька на его термограмме оказалась вполне горизонтальной, что вполне согласуется с нашими выводами.

Описанный способ термического анализа может служить не только надежным качественным, но, до некоторой степени, полуколичественным методом определения в них примесей. В связи с этим следует отметить,

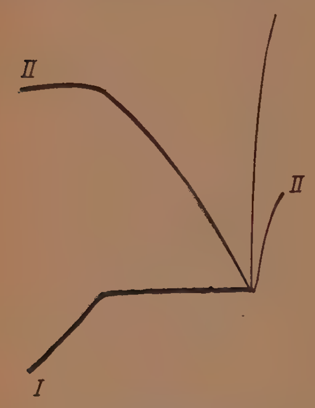


Рис. 13. Термограмма дестиллированной воды

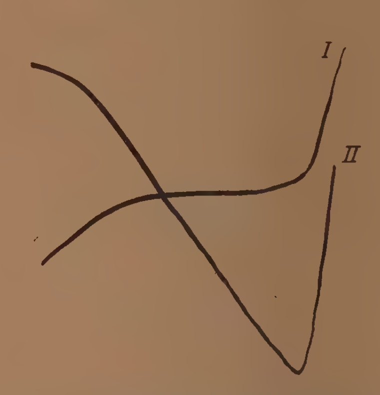


Рис. 14. Термограмма очищенного монометилметакрилата

что при малом количестве примесей в алкоксиланах температура начала кипения их относительно чистых продуктов меняется незначительно, а потому и установить по этому признаку наличие примесей практически довольно трудно, тогда как на термограммах для того же продукта наклон ступеньки выступает вполне отчетливо.

При рассмотрении на термограммах кривых *I* для всех алкоксисиланов обращает на себя внимание значительный радиус кривизны линий при переходе от почти прямолинейного участка изменения температуры в области нагревания жидкости к ступеньке, соответствующей кипению.

Аналогично алкоксисиланам, склонным при известным условиях к образованию высокомолекулярных соединений, для полимеризующихся жидкостей, как, например, для химически чистого монометилметакрилата, этот переход также характеризуется большим радиусом кривизны (рис. 14).

В отличие от этого на термограммах, полученных нами для некоторых других неполимеризующихся жидкостей, например этилового спирта и воды, как это видно на рис. 12 и 13, тот же переход совершается весьма резко с очень малым радиусом кривизны. Причины такого различия несомненно связаны со структурными особенностями этих веществ.

Не ярко выраженный подъем температуры при завершении кипения, наблюдающийся на всех термограммах кремнийорганических соединений, объясняется лишь частичным охватом площади спая термопары кипящей жидкостью перед полным ее испарением.

Повторное получение термограмм всех рассмотренных кремнийорганических соединений показало, что воспроизводимость полученных результатов вполне удовлетворительная.

ВЫВОДЫ

1. Предложен новый, термографический экспресс-метод определения чистоты кремнийорганических соединений.

2. Получены термограммы технических и очищенных тетраметокси-, тетраэтокси-, тетрабутокси-, тетраизобутокси-, тетраизоамилоксисиланов и других кремнийорганических соединений.

3. Установлено, что по характеру термограмм нагревания и кипения кремнийорганических соединений можно сделать определенное качественное заключение о наличии или отсутствии в них примесей.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила
20. VI. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Polis, Ber. 19, 1012, 1886.
2. F. S. Kipping, L. L. Lloyd, Proc. Chem. Soc., 15, 174, 1899.
3. W. Dilthey, F. Eduardoff, Ber., 37, 1139, 1904.
4. Б. Н. Меншуткин, Изв. Сектора физико-химич. анализа, 8, 373, 1936.
5. Н. С. Курнаков, ЖРФ-ХО, 34, 841, 1904.
6. Г. Б. Равич, В. А. Вольнова и Г. Г. Цуринов, Изв. Сектора физико-химическ. анализа, 19, 220, 1949.
7. А. Г. Аникин и Г. Б. Равич, ДАН, 68, 309, 1949.
8. Л. Г. Берг, А. В. Николаев, Е. Я. Роде, Термография, Изд-во АН СССР, 1944.

ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКАХ НИКЕЛЯ

А. Г. Самарцев и Ю. В. Лызлов

Внутренние напряжения в большей или меньшей степени присущи электролитическим осадкам всех металлов. Возникновение напряжений следует рассматривать как результат вторичных процессов, разыгрывающихся в уже сформированном слое осадка. Точных сведений о природе этих процессов до настоящего времени не получено. По этому поводу высказывались различные предположения [1—5]. В частности, высокие внутренние напряжения, характерные для осадков платиновых металлов, металлов группы железа, а также хрома и некоторых других, объясняются способностью этих металлов к образованию метастабильных соединений с водородом (типа гидридов либо так называемых фаз внедрения), распадающихся спустя короткое время после своего возникновения. Распад их сопровождается уменьшением параметра кристаллической решетки [5,6]. При осаждении никеля и хрома могут быть подобраны такие условия электролиза, при которых распад богатых водородом фаз оказывается сильно замедленным, и существование их может быть установлено при помощи рентгеновского и других методов исследования. Это — так называемые гексагональные формы Ni и Cr, отвечающие по составу формуле MeH [6,7]. Известно также, что гидрирование готовых осадков Ni, Pd и других металлов (например, катодной поляризацией в растворе щелочи или кислоты) приводит к увеличению их объема (увеличению параметра решетки). Эти факты могут служить подтверждением механизма возникновения внутренних напряжений в осадках, но вопрос, в какой степени связан с ним реально наблюдаемый эффект, остается открытым. Можно предполагать наличие и других причин, тем более что не все экспериментальные факты находят объяснения в рамках изложенной точки зрения. Так, например, внутренними напряжениями обладают осадки металлов, не растворяющих водород (Zn, Cd, Cu и др.); напряжения в осадках могут быть вызваны не только стремлением металла к сокращению объема, но и к расширению его и др. Электролитические осадки отличаются обычно весьма мелкокристаллическим строением. Кристаллы металла отделены друг от друга прослойками чужеродных веществ, адсорбирующихся на их поверхности из раствора. Какие-либо изменения вещества межкристаллитных прослоек в уже образовавшемся осадке, связанные с увеличением или уменьшением объема, также могут служить причиной появления внутренних напряжений [2].

Изучение внутренних напряжений в гальванических осадках дает дополнительный материал для понимания процессов электрокристаллизации металлов, оно имеет также существенное практическое значение, так как напряжениями в гальванических покрытиях определяется их склонность к растрескиванию и шелушению, снижение усталостной прочности и некоторые другие свойства.

Величина напряжений в осадках одного и того же металла может меняться в значительных пределах в зависимости от состава электролита

и условий электролиза. Измерения внутренних напряжений в осадках никеля проводились в ряде работ [1—12], но данные разных авторов трудно сопоставимы друг с другом, так как получены в различных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Существует простой и надежный метод определения величины внутренних напряжений в гальванических осадках. Оп заключается в измерении прогиба тонкой пластинки, служащей катодом, при осаждении металла на одну ее сторону (вторая сторона изолируется слоем лака или замазки).

Схема устройства для определения внутренних напряжений показана на рис. 1. Электролизером служил небольшой плоскопараллельный сосуд из стекла. В качестве катода использовалась пластинка нержавеющей стали с рабочей поверхностью 5×40 мм, толщиною 0,1 мм. Перед началом опыта она покрывалась тонким слоем никеля, а затем меди из цианистой ванны, после чего одна сторона ее изолировалась слоем вакуумной замазки. Применение нержавеющей стали в качестве материала для катода удобно тем, что по окончании опыта осадок никеля мог быть удален с него растворением в смеси серной и азотной кислот, и пластинка после соответствующей подготовки могла быть использована вновь. Таким образом упругие свойства катода сохранялись неизменными от опыта к опыту. Одним концом пластинка закреплялась в зажиме, служащем одновременно контактом для подвода тока, другой конец ее оставался свободным. Во время электролиза пластинка изгибается, и свободный конец ее смещается. Это смещение наблюдалось сквозь боковую стенку сосуда при помощи микроскопа с небольшим увеличением. Микроскоп был снабжен окулярным микрометром, цена деления которого составляла 0,0014 мм. Состав электролита для осаждения никеля: 200 г/л $NiSO_4 \cdot 7H_2O$; 25 г/л H_3BO_3; 5 г/л KCl без добавок и с добавками сульфированного нафталина*. Контроль pH осуществлялся при помощи хингидронного электрода. Опыты велись при комнатной температуре.

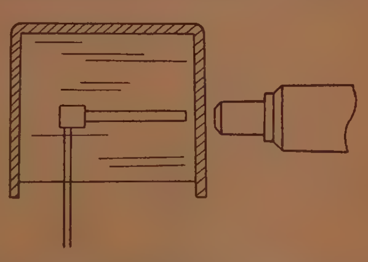


Рис. 1. Схема устройства для определения внутренних напряжений в осадках

Результаты опытов представлены в виде графиков, на которых по оси абсцисс отложено количество электричества q в mA·мин., прошедшее через ванну (т. е. величина, пропорциональная толщине осадка), а по оси ординат — отклонения конца катодной пластинки Δ в делениях окуляр-микрометра. Величина напряжений на этих графиках характеризуется углом наклона кривых к координатным осям. По форме кривых можно судить о распределении напряжений по толщине осадка: если кривая обращена выпуклостью в сторону оси абсцисс, то наружные слои металла напряжены сильнее внутренних, если — в сторону оси ординат, то сильнее напряжены внутренние. Прямолинейные графики соответствуют постоянству напряжений, рассчитанных на единицу площади поперечного сечения осадка.

Результаты измерений внутренних напряжений в осадках из ванны, не содержащей сульфированного нафталина, приведены на рис. 2. Как следует из расположения кривых, изменение плотности тока лишь незначительно сказывается на величине напряжений — имеется лишь некоторая тенденция к возрастанию напряжений с увеличением плотности тока. Перемещение свободного конца катодной пластинки начинается сразу после включения тока. Слои металла толщиною 0,1—0,2 μ уже

* Сульфированный нафталин готовился обработкой нафталина концентрированной серной кислотой при 160° в течение 10 час. Полученный продукт представляет собой смесь изомеров, главным образом 2,6- и 2,7-дисульфонафталиновых кислот. Он используется в качестве блескообразующей добавки в ваннах блестящего никелирования.

вполне отчетливо обнаруживают внутренние напряжения. Экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые линии; таким образом, напряжения в каждом элементарном слое металла одинаковы, независимо от общей толщины осадка.

Влияние pH электролита показано на рис. 3. Повышение pH с 2 до 6 практически не изменяет величины напряжений, можно говорить лишь о некоторой тенденции к увеличению напряжений по мере понижения кислотности. Но дальнейшее повышение pH на 0,2—0,3 единицы приводит к резкому возрастанию напряжений. Если построить график, откладывая по оси абсцисс значения pH, а по оси ординат — изгиб катода, отвечающий какой-либо заданной толщине осадков, то получится кривая, изображенная на рис. 4. Как известно, такой же вид имеет кривая зависимости твердости осадков никеля от pH ванны [13]. Критическое значение pH (соответствующее крутому повороту кривой) рассматривается как начало усиленного гидратообразования в прикатодном слое; таким образом резкое повышение внутренних напряжений, так же как повышение твердости осадков, связано, очевидно, с включением в них гидратов окиси или основных соединений никеля.

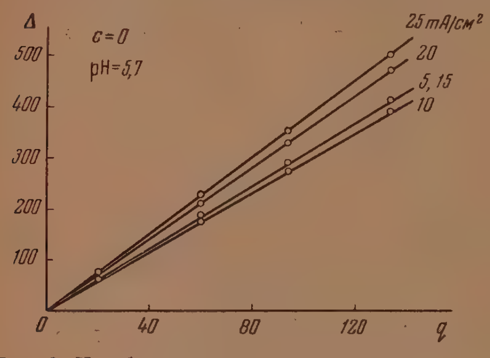


Рис. 2. Изгиб катода при осаждении никеля при различных плотностях тока

Введение в ванну сульфированного нафталина отражается на свойствах осадков. Рис. 5 изображает зависимость внутренних напряжений от количества введенной добавки: при повышении концентрации сульфированного нафталина напряжения сжатия уменьшаются и при некотором содержании его достигают нуля. При дальнейшем увеличении концентрации напряжения в осадках меняют знак (т. е. сжатие металла сменяется расширением). Исключение составляют осадки, полученные в присутствии первых порций добавки (кривая 2, рис. 5) — напряжение в них выше, чем в исходных осадках.

Рис. 3. Изгиб катода при осаждении никеля в растворах с различными pH: *1* — pH = 2,1; *2* — pH = 2,7; *3* — pH = 3,1; *4* — pH = 3,6; *5* — pH = 4,4; *6* — pH = 4,8; *7* — pH = 5,8; *8* — pH = 6,1; *9* — pH = 6,3

Гидроокись никеля (или основные соли его), а в ваннах с добавками — органические вещества, включаются в осадок, образуя межкристаллитные прослойки в металле. Размеры кристаллов, составляющих осадки никеля, полученные из ванн с высоким значением pH, чрезвычайно малы, еще тоньше структура осадков, полученных в присутствии сульфопроизводных нафталина. Таким образом эти осадки имеют весьма развитую внутреннюю поверхность. Экспериментальные данные с очевидностью указывают на наличие связи между величиной напряжений и природой адсорбируемых на катоде веществ, заполняющих межкристал-

литное пространство в металле. Вторичными процессами, приводящими к сокращению объема прослоек, состоящих из гидроокиси, могут быть ее дегидротация или структурные превращения. О превращениях адсорбированных сульфопроизводных нафталина трудно делать какие-либо предположения, известен лишь результат их — увеличение объема прослоек и появление напряжений расширения в осадке.

Напряжения, свойственные осадкам никеля, полученным из ванны без добавок при значениях pH ниже 6, имеют, вероятно, другую при-

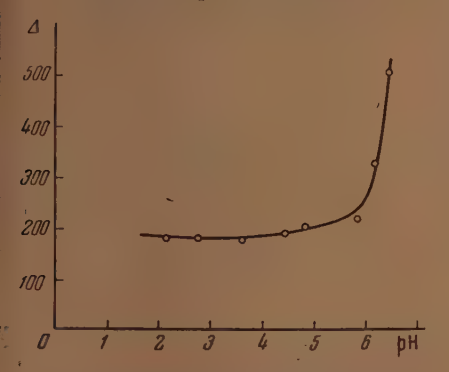


Рис. 4. Влияние pH электролита на внутренние напряжения осадков

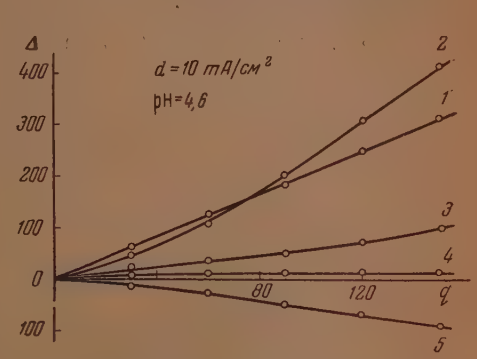


Рис. 5. Влияние добавки сульфированного нафталина к электролиту на внутренние напряжения осадков. *1* — *c* = 0; *2* — *c* = =0,025 г/л; *3* — *c* = 0,075 г/л; *4* — *c* = =0,10 г/л; *5* — *c* = 0,25 г/л; *6* — *c* = 0,5 г/л

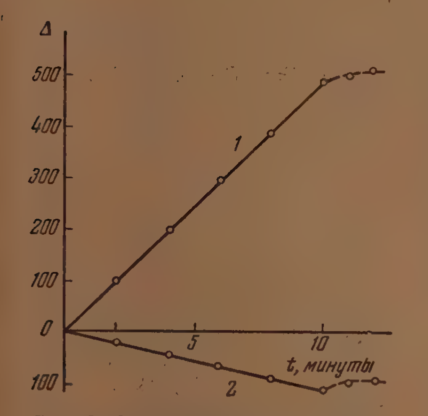


Рис. 6. Отклонение гибкого катода во время электролиза и после выключения тока. *1* — без добавки; *2* — с добавкой

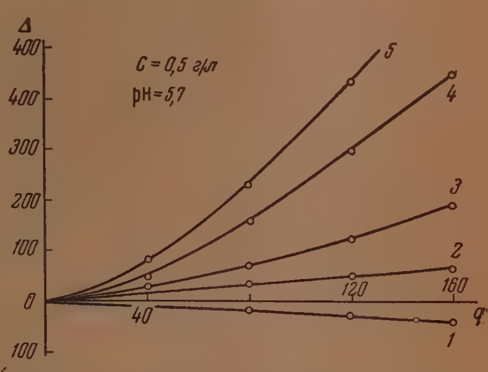


Рис. 7. Изгиб катода при различных плотностях тока в электролитах, содержащих сульфированный нафталин. *1* — 5 mA/см²; *2* — 10 mA/см²; *3* — 15 mA/см²; *4*—20 mA/см²; *5* — 25 mA/см²

роду. Они не могут быть связаны с изменениями объема межкристаллитных прослоек, так как трудно представить себе, чтобы количество включений в осадке не зависело от pH электролита и плотности тока. Вероятно, сжатие осадков в этом случае вызвано уменьшением параметра кристаллической решетки самого металла и, возможно, является следствием удаления из нее водорода. Объемные изменения в осадках продолжаются некоторое время после окончания электролиза. На это указывает перемещение конца катодной пластинки после выключения тока (рис. 6). Весьма интересен тот факт, что в ванне с добавкой сульфированного нафталина это перемещение происходит в направлении, обратном тому,

какое оно имело во время осаждения. Объяснение этому явлению может заключаться лишь в том, что напряжения в осадках обусловлены, по меньшей мере, двумя причинами, действующими в данном случае в противоположных направлениях: осадок стремится к расширению вследствие увеличения объема межкристаллитных прослоек, и одновременно кристаллическая решетка металла сжимается из-за потери осадком водорода. Второй, более медленный, процесс проявляется после выключения тока.

Напряжения в осадках из ванн, содержащих сульфированный нафталин, зависят от плотности тока, при которой ведется электролиз. Из рис. 7 видно, что с увеличением плотности тока напряжения сжатия в осадках быстро возрастают. Таким образом повышение плотности тока и увеличение содержания сульфированного нафталина в ванне действуют во взаимно противоположных направлениях. По форме кривых на рис. 5 и 7 можно заключить, что, в отличие от осадков из ванны без добавок, напряжения в никелевых осадках, полученных в присутствии сульфированного нафталина, распределены неравномерно по толщине металла — во внешних слоях они выше, чем во внутренних. Вероятно это объясняется обеднением добавкой прикатодного слоя жидкости: сразу после включения тока, пока концентрация ее относительно высока, напряжения в осаждающемся металле малы, расход сульфированного нафталина, не компенсируемый процессом диффузии, приводит к повышению напряжений. Наклон кривых перестает изменяться, когда скорость диффузии добавки уравнивается со скоростью убыли ее на катоде. При повышении плотности тока вместе с увеличением скорости отложения металла возрастает и потребление сульфированного нафталина, эффективная концентрация его у катода убывает быстрее, а напряжения в осадках соответственно повышаются. О том, что изменения в ходе кривых связаны с уменьшением в прикатодной зоне концентрации сульфированного нафталина, а не какого-либо другого компонента раствора, свидетельствуют опыты с перемешиванием электролита: введение перемешивания не влияет на напряжения в осадках, получаемых из ванны без добавок, но заметно сказывается на напряжениях в осадках блестящего никеля, получаемых в присутствии добавки (рис. 8).

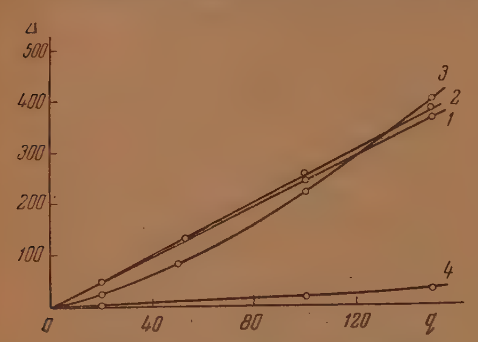


Рис. 8. Влияние перемешивания электролита на внутренние напряжения осадков. *1* и *2* — электролит не содержит добавки; *3* и *4* — электролит содержит 3 г/л сульфированного нафталина. *1* и *3* без перемешивания, *2* и *4* с перемешиванием

Изменение pH раствора, как и в ваннах без добавок, почти не влияет на величину напряжений, пока не будет достигнуто критическое значение (pH = 6,1—6,2), при переходе через которое образуются осадки с максимальными напряжениями сжатия.

ВЫВОДЫ

1. Проведены измерения внутренних напряжений в электролитических осадках никеля, полученных из обычной ванны и ванны с добавками сульфированного нафталина.

2. Все осадки, полученные из ванны без добавок, в интервалах обычно используемых плотностей тока и значений pH электролита,

обладают приблизительно одинаковыми напряжениями сжатия. Напряжения резко возрастают при повышении pH до 6,1—6,3. Введение в ванну сульфированного нафталина приводит к уменьшению внутренних напряжений, а при достаточной концентрации добавки — даже к обращению их знака (сжатие металла сменяется расширением). Зависимость напряжений от плотности тока и условий перемешивания электролита указывает на интенсивное потребление добавки у поверхности катода.

3. Полученные данные указывают на наличие по меньшей мере двух причин появления внутренних напряжений в осадках никеля. Одна из них — это объемные изменения веществ, составляющих межкристаллитные прослойки в металле. Такого рода процессами обусловлены высокие напряжения сжатия в осадках, получаемых из ванны с pH > 6, и напряжения расширения в осадках из ванн, содержащих сульфированный нафталин. Другой причиной появления напряжений в осадках может быть сокращение параметра решетки металла вследствие отдачи водорода.

Поступила
29. VI. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Иоффе, Усп. химии, 13, 48, 1944.
2. A. Hothersall, Inst. Metals Simposium, 5, 107, 1948.
3. V. Kohlschütter, E. Vuilleumier, Z. Elektrochem, 24, 300, 1918.
4. M. Wyllie, Journ. Chem. Phys., 16, 239, 1948.
5. М. Перцовский, Пористое хромирование, М., 1949.
6. С. Немнонов, Журн. техн. физ., 18, 239, 1948.
7. L. Yang., Journ. Electrochem. Soc., 97, 241, 1950.
8. C. Heussner, A. Balden, L. Morse, Plating, 35, 719, 1948.
9. R. Barklie, H. Davis, Proc. Inst. Mech. Eng., 731, 1930.
10. A. Brenner, S. Senderoff, Journ. Res. Nat. Bur. Stand, 42, 89, 1949.
11. В. Иоффе, Диссертация, ГИПХ, 1941.
12. A. Brenner, V. Zentner, C. Jennings, Plating, 39, 865, 1952.
13. D. Macnaughtan, A. Hothersall, Trans. Farad. Soc., 31, 1168, 1935.

КИНЕТИКА МЕДЛЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА

В. И. Цветкова, В. В. Воеводский и Н. М. Чирков

Реакция окисления окиси углерода представляет большой интерес не только с теоретической стороны, но и с практической, так как распространение пламени и протекание процесса горения углеводородных топлив существенно зависят от кинетики медленного окисления окиси углерода.

Работы, посвященные изучению реакции медленного окисления окиси углерода, весьма немногочисленны [1, 2]. Авторам этих работ удалось установить цепной характер реакции и исследовать, правда лишь в грубом приближении, зависимость скорости реакции от добавок воды и состава смеси. Некоторые сведения о кинетике этой реакции могут быть получены из данных по исследованию распространения пламени [3] и скоростей горения окиси углерода [4]. Построение математически однозначного и химически обоснованного механизма реакции на основании имеющихся данных затруднительно.

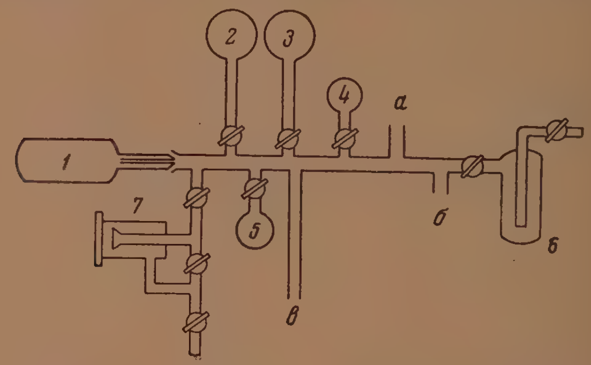


Рис. 1. Схема установки для исследования реакции окисления окиси углерода при $p > p_2$: *а* — к насосам, *б* — к U-образному манометру, *в* — к манометру Мак-Леода

В. Н. Кондратьев [5] предположил схему реакции, очень хорошо объясняющую как характер кинетики внутри области воспламенения, так и пределы воспламенения. Этот механизм, однако, не может описать кинетику медленного окисления окиси углерода вне области воспламенения.

Предложенный Льюисом и Эльбе [6] механизм медленного окисления окиси углерода основан на ряде недоказанных допущений (например, о существовании радикала CO_3), и потому его нельзя считать удовлетворительным.

До настоящего времени не только не имеется более или менее убедительного механизма медленного окисления окиси углерода при $p > p_2$, но даже не исследованы кинетические закономерности, хотя именно они и существенны при подсчете скоростей распространения пламени. Даже влияние воды и водорода на скорость реакции исследовалось лишь в узком интервале изменения концентрации этих добавок.

Выяснению некоторых кинетических закономерностей и посвящена настоящая работа. Была изучена кинетика окисления окиси углерода при различных давлениях, различных составах смеси CO и O_2 при различных добавках воды и водорода и определена эффективная энергия активации во всех этих случаях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование проводилось в статических условиях в вакуумной установке, изображенной на рис. 1. Реакционный кварцевый сосуд *1* (диаметр 4,5 см, длина 19 см) предварительно был обработан плавиковой кислотой и многократными вспышками для получения воспроизводимых результатов. Температура электрической печи, в которую помещался сосуд, поддерживалась постоянной с точностью до 1° С при помощи терморегулятора. Предварительные опыты показали, что при вплескивании заранее смешанных газов в горячий сосуд происходит воспламенение. Поэтому применялся поочередный впуск: сначала давалось определенное давление воды или водорода, затем впускалась окись углерода, и в последнюю очередь впускался кислород. Впуск кислорода обычно длился 10—15 сек. Дозировка воды и газов производилась по обычному ртутному манометру. Вода, очищенная от летучих примесей длительной откачкой, подавалась в реакционный сосуд из сосуда *5*. Окись углерода, полученная дегидратацией муравьиной кислоты, для очистки пропускалась через ловушки с 30% раствором щелочи.

Кислород и водород получались электролитически. Кислород очищался от возможных примесей обычным способом. Для удаления влаги газы перед впуском в запасные колбы пропускались через ловушку *6*, охлаждаемую жидким воздухом. Для более полной осушки газы впускались очень медленно, со скоростью не больше 2 л/час. Изменение давления в реакционном сосуде во время реакции измерялось мембранным манометром *7*, чувствительность которого была равна 0,1—0,2 мм рт. ст./мм шкалы. Отсчеты начинались через 30 сек. после впуска кислорода.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Характер кинетических кривых

Установлено, что реакция между CO и O_2 во влажной смеси идет при давлениях выше 200 мм рт. ст. с заметной скоростью, начиная с температуры 450° С. В смесях, содержащих водород, скорость реакции возрастает и становится заметной уже при 400° С.

Реакция сопровождается сине-фиолетовым свечением. Оно наиболее интенсивно в начале реакции и

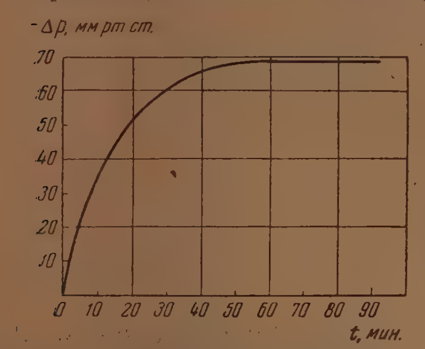


Рис. 2. Типичная кинетическая кривая [$\Delta p = f(t)$] реакции медленного окисления окиси углерода. $p_{см}$ = 300 мм рт. ст., p_{H_2O} = 20 мм рт. ст., 556°С.

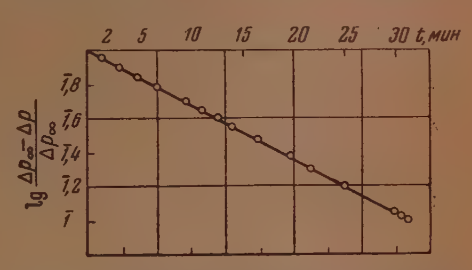


Рис. 3. Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой, приведенной на рис. 2. $p_{см}$ = 300 мм, p_{H_2O} = 20 мм; $CO/O_2 = 2$ 556°С

постепенно ослабевает. С уменьшением начального давления смеси интенсивность свечения увеличивается.

На рис. 2 приведена типичная кинетическая кривая для стехиометрической смеси при общем давлении 300 мм рт. ст. (p_{H_2O} = 20 мм рт. ст.; температура 556° С). Кривые, полученные во всех остальных опытах, имеют такой же вид. Характер кинетических кривых сохраняется, если индуцирующим реакцию веществом является водород, а не пары воды. Анализ этих кривых показывает, что реакция имеет первый порядок. Это видно, например, если точки кривой рис. 2 отложить в координатах $\lg \frac{\Delta P_\infty - \Delta P}{\Delta P_\infty}$, t мин. (рис. 3). Цепной характер реакции медленного окисления

окиси углерода доказали еще Топлей [1] и Томпсон, Хандман, Гиншельвуд [2]. Из формы кинетической кривой следует, что мы имеем в этом случае либо неразветвленные цепи, либо если разветвления и имеют место, то скорость разветвления меньше скорости обрыва цепей.

Зависимость скорости реакции от содержания паров воды и водорода

Каталитическая роль воды в этой реакции хорошо известна [1,2]. Однако количественная зависимость скорости реакции от содержания паров воды изучена лишь приближенно [2]. Считалось, что скорость реакции пропорциональна содержанию паров воды. На рис. 4 на основании полученных нами данных представлена графически зависимость начальной скорости реакции от парциального давления паров воды для стехиометрической смеси при общем давлении 300 мм рт. ст. и температуре 556° C. Как видно из рисунка, пропорциональность наблюдается лишь при небольших давлениях паров воды. Заметные отклонения от пропорциональности имеют место уже при давлении воды 6—8 мм рт. ст. При $p_{H_2O} = 18—20$ мм начальная скорость реакции очень слабо зависит от дальнейшего увеличения содержания воды. При более высоких давлениях смеси и для нестехиометрических смесей отклонение от линейности наблюдается при больших p_{H_2O}. На рис. 5 показана зависимость $\frac{1}{w_0}\,\frac{\text{мин.}}{\text{мм рт. ст.}}$ от $\frac{1}{p_{H_2O}}\,\frac{1}{\text{мм рт. ст.}}$. Из полученной прямой следует, что зависимость начальной скорости реакции от давления паров воды может быть выражена формулой:

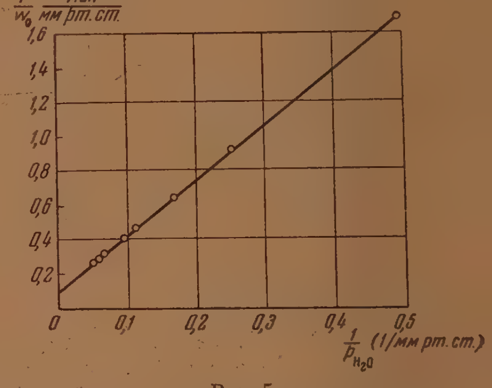


Рис. 4 Рис. 5

Рис. 4. Зависимость начальной скорости реакции медленного окисления окиси углерода от давления паров воды в смеси. $p_{\text{нач см}} = 300$ мм рт. ст., $CO/O_2 = 2$, 556°C

Рис. 5. Анаморфоза кривой, изображающей зависимость начальной скорости реакции от давления воды в смеси (рис. 4), в координатах:

$$\frac{1}{w_0}\,\frac{\text{мин.}}{\text{мм рт. ст.}}, \quad \frac{1}{p_{H_2O}}\,\frac{1}{\text{мм рт. ст.}}$$

$$w_0 = \frac{a p_{H_2O}}{1 + b p_{H_2O}}, \qquad (1)$$

где a и b могут быть определены графически.

Как уже указывалось выше, скорость реакции также возрастает с увеличением содержания водорода. Зависимость начальной скорости реакции от содержания водорода изучалась для стехиометрической смеси

при давлении смеси 300 мм рт. ст. и температуре 501° С. Давление водорода в этих опытах менялось от 2 до 49 мм рт. ст. Полученные данные графически представлены на рис. 6, а анаморфоза кривой в координатах

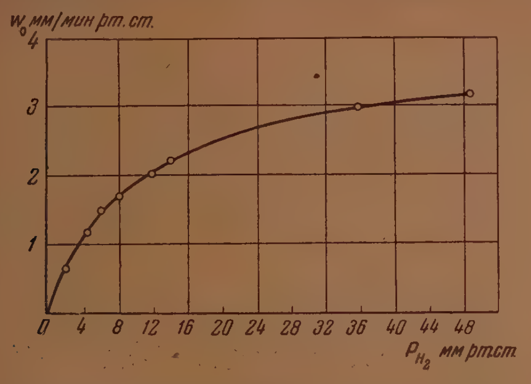


Рис. 6. Зависимость начальной скорости реакции медленного окисления окиси углерода от парциального давления водорода. $p_{\text{нач. см}} = 300$ мм рт. ст., $CO/O_2 = 2$, 501°C

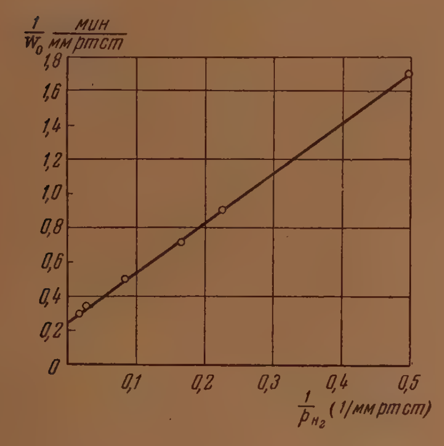


Рис. 7. Анаморфоза кривой, приведенной на рис. 6 и изображающей зависимость w_0 от p_{H_2} мм рт. ст., в координатах $\frac{1}{w_0}\ \frac{\text{мин.}}{\text{мм рт. ст.}}$, $\frac{1}{p_{H_2}}\ \frac{1}{\text{мм рт. ст.}}$

$\frac{1}{w_0}\ \frac{\text{мин.}}{\text{мм рт. ст.}}$, $\frac{1}{p_{H_2}}\ \frac{1}{\text{мм рт. ст.}}$ (рис. 7) показывает, что зависимость скорости реакции от содержания водорода выражается формулой, аналогичной (1).

Зависимость скорости реакции от начального давления смеси и соотношения реагентов

Зависимость скорости реакции от начального давления изучалась для стехиометрической смеси при постоянном давлении воды (20 мм рт. ст.) и температуре 556° С; начальное давление смеси в этих опытах менялось

от 200 до 500 мм рт. ст. На рис. 8 приведены экспериментальные кривые. Сопоставление начальных скоростей показывает приблизительно линейную зависимость скорости реакции от давления. Влияние соотношения реагентов на начальную скорость реакции исследовалось при постоянном давлении воды (20 мм рт. ст.) и температуре 556° С. В одной серии опытов давление окиси углерода оставалось постоянным. Оно было равно 200 мм рт. ст. Давление кислорода менялось в этих опытах от 25 до 200 мм рт. ст. В другой серии опытов оставалось постоянным давление кислорода, равное 100 мм рт. ст. Давление окиси углерода менялось от 100 до 350 мм рт. ст. Экспериментальные кривые приведены на рис. 9 и 10. Качественный анализ этих кривых показывает, что скорость реакции зависит от обоих компонентов. Понижение давления одного из компонентов ниже соответствующего стехиометрии вызывает резкое уменьшение скорости реакции. Повышение давления выше соответствующего стехиометрической смеси вызывает менее резкое увеличение скорости реакции. Количественная зависимость скорости реакции от процентного состава смеси сложна и дать ее можно, только анализируя механизм реакции. На основании существующих представлений о кинетике цепных реакций и, в частности, окисления окиси углерода и имеющихся сведений о характере некоторых реакций радикалов мы вывели общую формулу для скорости реакции. Формула удовлетворительно согласуется с экспериментальными результатами. Она объясняет как влияние паров воды и водорода на скорость реакции, так и влияние различного соотношения между компонентами (см. ниже).

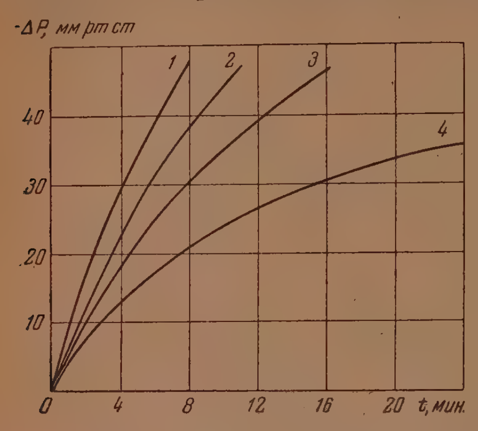


Рис. 8. Зависимость начальной скорости реакции от начального давления смеси. $CO/O_2 = 2$, $p_{H_2O} = 20$ мм рт. ст., 556°С. *1* — $p_{общ} = 500$ мм, *2* — $p_{общ} = 400$ мм *3* — $p_{общ} = 300$ мм, *4* — $p_{общ} = 200$ мм

Рис. 9. Зависимость начальной скорости реакции от давления кислорода в смеси. $p_{H_2O} = 20$ мм рт. ст., 556°С. *1* — 200 мм CO + 200 мм O_2; *2* — 200 мм CO + 117 мм O_2; *3* — 200 мм CO + 100 мм O_2; *4* — 200 мм CO + 50 мм O_2; *5* — 200 мм CO + 25 мм O_2

Зависимость скорости реакции от температуры и энергия активации

Было изучено влияние температуры (в пределах от 450 до 630° С) на скорость реакции для различных начальных давлений, для смесей различного состава, а также для случая, когда инициирующим реакцию веществом является водород. Соответствующие данные приведены в табл. 1 и на рис. 11.

Таблица 1

Прямая	$p_{сумм}$, мм рт. ст.	$CO:O_2$	p_{H_2O}, мм рт ст	p_{H_2}, мм рт ст	$E_{эфф}$ ккал/моль
I	300	2 : 1	—	6	43,5
II	300	2 : 1	8	—	41,2
III	300	1 : 4	8	—	42,3
IV	300	2 : 1	20	—	43,5
V	500	4 : 1	8	—	66
VI	430	2 : 1	8	—	60

Из этих данных следует, что эффективная энергия активации $E_{эфф}$ в условиях наших опытов не зависит от состава смеси, от концентрации паров воды, от замены воды на водород и увеличивается с ростом начального давления смеси.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предлагаемый нами механизм, позволяющий рассчитать основные закономерности процесса (зависимость скорости реакции от содержания водорода и паров воды, от общего давления, от содержания отдельных компонентов) и качественно объясняющий увеличение энергии активации с ростом давления, состоит из следующих элементарных реакций:

$$H_2 + O_2 \rightarrow 2OH.^{1} \qquad (0)$$
$$H_2O + O_2 \rightarrow HO_2 + OH. \qquad (0')$$
$$OH + CO \rightarrow CO_2 + H. \qquad (1)$$
$$H + O_2 \rightarrow OH + O. \qquad (2)$$
$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M. \qquad (3)$$
$$O_3 + CO \rightarrow CO_2 + O_2. \qquad (4)$$
$$O + CO + M \rightarrow CO_2 + M. \qquad (5)$$
$$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M. \qquad (6)$$
$$HO_2 \xrightarrow{\text{стенка}} {}^1/_2H_2O + {}^3/_4O_2 \qquad (7)$$
$$OH + O_2 \rightarrow HO_2 + O. \qquad (8)$$
$$OH + H_2O \rightarrow HO_2 + H_2. \qquad (9)$$
$$OH + H_2 + O_2 \rightarrow H_2O + HO_2. \qquad (10)$$

Чрезвычайно медленное окисление CO без примесей водорода или паров воды, или каких-либо других водородсодержащих примесей указывает однозначно на ведущую роль водорода в этом процессе. Естественно предположить, что процесс осуществляется через атомы H и радикалы OH. Вне области воспламенения, когда процесс разветвления осуществляется лишь редко, о чем говорит и вид кинетических кривых, наиболее вероятной кажется последовательность реакций

$$H \rightarrow OH \rightarrow H \rightarrow OH \rightarrow$$

Эта последовательность и положена в основу механизма. Ведущими реакциями, осуществляющими развитие цепи, являются, следовательно, процессы (*1*) и (*2*). Константы скорости обоих этих процессов известны [7, 8]. Образующийся в ходе реакции (*2*) атом O вступает в реакции присоединения (*3*) и (*5*) без регенерации новых активных центров. Реакция же $O + H_2 \rightarrow OH + H$, которая приводит к разветвлению цепей и существенно влияет на кинетику реакции внутри области воспламенения [9], в условиях наших опытов осуществляется очень редко.

Реакция (*5*) может объяснить сине-фиолетовое свечение, которое наблюдалось в наших опытах. Реакция (*4*) изучена М. Зациорским, В. Н. Кондратьевым и С. Солнышковой [10]. Реакции (*6*) и (*7*), так же как реакция (*2*), представляют собой элементарные стадии принятого в настоящее время механизма окисления водорода. Поэтому, хотя прямых экспе-

риментальных доказательств их существования нет, мы считаем включение их в схему вполне обоснованным. Основные закономерности процесса медленного окисления CO могут быть объяснены при помощи реакций (*8*)—(*10*). Этим оправдывается введение их в механизм. Первые два процесса, обозначенные (*0*) и (*0'*), представляют процессы зарождения цепей. Процесс (*0*) входит в механизм окисления водорода. Константа скорости его вычислена Н. Н. Семеновым [11]. Второй процесс (*0'*) введен нами для объяснения различия скорости реакции в смесях, содержащих воду или водород. Это не является единственным способом объяснения этого факта. Возможно, что имеет место частичная конверсия $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$, и образующийся водород инициирует реакцию окисления окиси углерода.

Из предлагаемого механизма, применив условие стационарности:

$$\frac{\partial (H)}{\partial t} = \frac{\partial (OH)}{\partial t} = \frac{\partial (O)}{\partial t} = \frac{\partial (HO_2)}{\partial t},$$

получим следующее выражение для скорости реакции:

$$-\frac{dp}{dt} = a_3 + a_6 + a_5 + a_{10} - {}^1/_4\, a_7 =$$

$$= \frac{2k_0 k_1}{k_8} (H_2)(CO)(1+\delta) \frac{1 + \frac{3}{4}\rho(1+\alpha) + \frac{3}{4}\alpha - \frac{1}{4}(1+\alpha)\frac{k_9 (H_2O)}{k_1 (CO)}}{(1+\alpha)(1+\gamma) + \frac{\alpha}{\beta}}, \quad (2)$$

где

$$\alpha = \frac{k_6 (M)}{k_2}, \quad \beta = \frac{k_8 (O_2)}{k_1 (CO)},$$

$$\gamma = \frac{k_9 (H_2O)}{k_8 (O_2)} + \frac{k_{10} (H_2)}{k_8},$$

$$\delta = \frac{k_0' (H_2O)}{k_0 (H_2)} \text{ и } \rho = \frac{k_8 (O_2)}{k_1 (CO)} + \frac{k_{10} (H_2)(O_2)}{k_1 (CO)}.$$

Величина $\frac{k_6 (M)}{k_2}$ меньше $\frac{k_8 (O_2)}{k_1 (CO)}$ и заведомо меньше единицы, так как отношение $\frac{2k_2}{k_6}$ представляет примерную величину второго предела при окислении водорода и в условиях наших опытов (высокая температура, малое содержание водорода в смеси) очень велико. Отношение же $\frac{k_1 (CO)}{k_8 (O_2)}$, которое в некоторой степени является мерой длины цепи для данной реакции, очевидно, не очень велико. Таким образом величиной $\frac{k_6 (M)}{k_2}$ можно пренебречь по сравнению с единицей. Однако наличие ее в механизме реакции позволяет объяснить увеличение энергии активации с ростом давления. Действительно, влияние этой реакции прежде всего сказывается в последнем слагаемом знаменателе $\frac{k_1 (CO)\, k_6 (M)}{k_8 (O_2)\, k_2}$. Этот член резко уменьшается с ростом температуры, так как реакции (*2*) и (*8*) сильно эндотермичны, энергия же активации реакции (*1*) всего лишь 5 ккал [7], а тримолекулярная реакция (*6*) практически не имеет энергии активации. С повышением давления в знаменателе появляется новое дополнительное слагаемое, что и позволяет качественно объяснить изменение энергии активации с ростом давления. Мы предположили также, что отношение $\frac{k_9 (H_2O)}{k_1 (CO)}$, которое представляет собой отношение скоростей процесса обрыва и процесса продолжения цепей, мало. Так как процентный вес добавок в смеси мал, можно

считать также, что скорость реакции (*10*) много меньше скорости реакции (*1*). Выражение для скорости реакции, если принять эти предположения, запишется при инициировании водородом в виде:

$$-\left(\frac{dp}{dt}\right)_{H_2} = \frac{2k_0 k_1}{k_8}(H_2)(CO)\frac{1+\frac{3}{4}\frac{k_8(O_2)}{k_1(CO)}}{1+\frac{k_{10}}{k_8}(H_2)}. \quad (3)$$

Если же инициирующим веществом является вода, то выражение для скорости будет иметь такой вид:

$$-\left(\frac{dp}{dt}\right)_{H_2O} = \frac{2k_0' k_1}{k_8}(H_2O)(CO)\frac{1+\frac{3k_8(O_2)}{4k_1(CO)}}{1+\frac{k_9(H_2O)}{k_8(O_2)}}. \quad (4)$$

Из этих уравнений видно, что скорость реакции при увеличении содержания H_2O и H_2 должна стремиться к некоторой максимальной величине при малых добавках линейно, а затем все более и более медленно. В координатах $\frac{1}{w_0}$, $\frac{1}{p_{H_2O}}$ или $\frac{1}{p_{H_2}}$ должны получаться прямые линии, что согласуется с экспериментальными результатами. При помощи формулы (4) были рассмотрены результаты четырех серий опытов со смесями, содержащими в качестве добавок пары воды. Из графика (рис. 4) было найдено, что для стехиометрической смеси ($p_{нач} = 300$ мм рт. ст., температура 556° С) разные добавки воды

$$-\frac{1}{dp/dt} = 0{,}1 + 3{,}2\frac{1}{p_{H_2O}}. \quad (5)$$

Сопоставляя это уравнение с формулой (4), получаем

Рис. 10. Зависимость начальной скорости реакции медленного окисления окиси углерода от давления окиси углерода. $p_{H_2O} = 20$ мм рт. ст., 556°С. *1* — 100 мм O_2 + 350 мм CO; *2* — 100 мм O_2 + 300 мм CO; *3* — 100 мм O_2 + 200 мм CO; *4* — 100 мм O_2 + 100 мм CO; *5* — 100 мм O_2 + 50 мм CO

$$\left(1+\frac{3}{8}\frac{k_8}{k_1}\right)\frac{2k_0 k_1}{k_8} = 0{,}00155\frac{1}{\text{мм рт. ст. мин.}} \quad \text{и} \quad \frac{k_9}{k_8} = 3{,}1.$$

Выражение для скорости реакции принимает вид:

$$-\frac{dp}{dt} = 0{,}00155(H_2O)(CO)\frac{1}{1+\frac{3{,}1(H_2O)}{O_2}}\,\frac{\text{мм рт. ст.}}{\text{мин.}} \quad (6)$$

или

$$-\frac{dp}{dt} = 0{,}021\,p\,\frac{1}{1+\frac{186}{p}}\,\frac{\text{мм рт. ст.}}{\text{мин.}} \quad (7)$$

для стехиометрической смеси при парциальном давлении паров воды 20 мм рт. ст.

В табл. 2 сопоставлены опытные значения скорости реакции при разных давлениях смеси (рис. 8) с вычисленными по формуле (7), выведенной из предыдущей серии опытов.

Согласие расчета с опытом удовлетворительное. При расчете скоростей реакции для смесей с различным составом необходимо знать отношение k_8 / k_1. Это отношение было оценено методом подбора из серии опытов по зависимости скорости реакции от содержания CO (рис. 10). Оказалось, что лучшее совпадение с опытом дает значение $k_8 / k_1 = 1,2$.

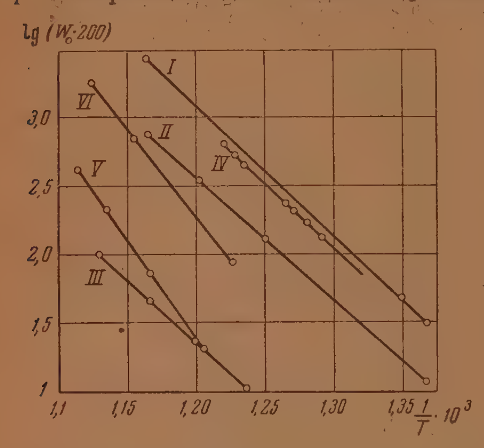


Рис. 11. Зависимость начальной скорости реакции медленного окисления окиси углерода от температуры (см. табл. 1)

Подставляя в формулу (4) найденные значения констант, $p_{CO} = 200$ мм рт. ст., $p_{H_2O} = 20$ мм, получим следующее выражение для скорости реакции:

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{4,3\,[1 + 0,0045\,(O_2)]}{1 + \frac{62}{O_2}}. \quad (8)$$

Это уравнение было использовано нами при расчете скоростей реакции при различных давлениях O_2 (рис. 9). В табл. 3 сопоставлены опытные значения скоростей реакций с вычисленными по формуле (8).

Таким образом найденные нами зависимости — зависимость скорости реакции медленного окисления от парциального давления воды и водорода,

Таблица 2

$p_{нач}$, мм рт. ст.	$w_{эксп}$ $\frac{мм\ рт.\ ст.}{мин.}$	$w_{выч}$ $\frac{мм\ рт.\ ст.}{мин.}$
200	3,25	2,3
300	4,2	3,9
400	5,5	5,73
500	7,4	7,5

Таблица 3

p_{O_2} мм рт. ст.	$w_{эксп}$ $\frac{мм\ рт.\ ст.}{мин.}$	$w_{расч.}$ $\frac{мм\ рт.\ ст.}{мин.}$
25	1,5	1,4
50	3,53	2,34
100	3,9—4	3,8
117	4,17	4,3
200	6,5	6,2

от давления и от состава смеси — могут быть не только качественно описаны предложенным механизмом, но и сопоставлены количественно. Конечно, нельзя только на этом основании говорить о справедливости всех деталей механизма. Количественное совпадение констант, полученных из различных серий опытных данных, указывает, однако, на то, что все основные черты явления правильно отражены в реакционной схеме.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика медленной реакции окисления CO во влажных и водородсодержащих смесях в области температур от 450 до 630° С и в области давлений от 150 до 500 мм рт. ст.

2. Показано, что кинетические кривые, как в случае примеси паров воды, так и водорода, имеют вид, характерный для неразветвленных цепных реакций.

3. Определена зависимость скорости реакции от содержания водорода, паров воды, давления, температуры и состава смеси.

4. Обнаружено явление «насыщения» смеси водородом и парами воды, заключающееся в том, что при увеличении содержания этих веществ в смеси скорость стремится к постоянной величине.

5. Показано, что водород катализирует реакцию примерно в шесть раз сильнее, чем пары воды.

6. Найдено, что энергия активации не меняется при замене водорода на пары воды, практически не зависит от состава смеси и увеличивается с ростом давления.

7. Предложен примерный механизм реакции, позволяющий описать данные нескольких серий опытов по измерению скорости реакции во влажных смесях.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
5. VI. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Topley, Nature, 125, 560, 1930.
2. G. Hadmann, H. W. Thompson, C. N. Hinschelwood, Proc. Roy. Soc., 137, 87, 1932; 138, 297, 1937; D. F. Hoare a. A. D. Walsh, Trans. Farad. Soc., 50, 37, 1954.
3. Я. Б. Зельдович и Н. Н. Семенов, ЖЭТФ, 10, 1116, 1427, 1940.
4. Н. А. Каржавина, Журн. физич. химии, 19, 551, 1945.
5. В. Н. Кондратьев Спектроскопическое изучение химич. газ. реакций, М.—Л., 1944.
6. B. Lewis a. G. Elbe, Combustion, Flames a. Explosion of Gases, Cambridge, 1938, русский перевод. ИИЛ, 1948.
7. Л. И. Авраменко, Журн. физ. химии, 21, 1135, 1947.
8. А. Б. Налбандян и В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 23, 45.
9. Н. Ениколопян и А. Б. Налбандян, Кинетика цепных реакций окисления, Сборник работ Института химической физики, Изд-во АН СССР, 1950.
10. М. Зациорский, В. Н. Кондратьев и С. Солнышкова, Журн. физ. химии, 14, 1521, 1940.
11. Н. Н. Семенов, Acta phys. chim. URSS, 20, 291, 1945.

ДИСКУССИЯ

О ПЕРЕНАПРЯЖЕНИИ ВОДОРОДА НА АМАЛЬГАМАХ

Г. И. Волков

Н. Е. Хомутовым [1] была отмечена связь перенапряжения водорода с межатомными расстояниями в металлах. А. К. Лоренц [2] показал, что перенапряжение водорода пропорционально корню квадратному из величины сжимаемости металлов. Н. И. Кобозев [3] нашел, что перенапряжение водорода находится в простой зависимости от теплоты испарения металлов. Так как все перечисленные параметры являются периодическими функциями величин положительных ядер элементов, то и само перенапряжение является такой же периодической функцией, и любое из свойств металлов, являющихся периодическими, будет находиться в простой зависимости с перенапряжением водорода. Вероятно, не все периодические свойства металлов, а лишь какое-то из них оказывает действительное влияние на перенапряжение водорода. Естественно думать, что это свойство должно выражать энергетическую характеристику поверхности металла. Как известно, таким свойством является величина свободной энергии поверхности, называемая поверхностным натяжением. Так как поверхностное натяжение металлов является периодической функцией [4], то нет нужды лишний раз доказывать, что оно находится в простых отношениях с перенапряжением водорода, причем чем меньше величина поверхностного натяжения металла, тем больше перенапряжение водорода.

Отсюда непосредственно следует, что перенапряжение водорода на жидких гомогенных амальгамах должно отличаться от перенапряжения водорода на чистой ртути, если растворенный металл изменяет поверхностное натяжение ртути. Так как поверхностное натяжение амальгамы натрия значительно ниже поверхностного натяжения ртути, то следует ожидать, что перенапряжение водорода на ней будет выше. Между тем в электрохимической теории коррозии А. Н. Фрумкина [5] принимается, что перенапряжение водорода на амальгаме натрия и на ртути одинаково. Так как подобное представление находится в противоречии с поведением многих амальгам, то автором была предпринята попытка убедиться в том, что перенапряжение водорода на амальгаме натрия выше, чем на ртути, причем оказалось, что это действительно так [6]. При этом я позволил себе критически отозваться о чистоте проведения работы З. А. Иофа и З. Б. Печковской [7], в которой было получено значительно более низкое перенапряжение водорода на амальгаме натрия, чем в наших опытах. Несмотря на то что в более поздней работе З. А. Иофа и О. Л. Капцан [8] было также получено более высокое перенапряжение водорода на амальгаме натрия, чем в прежней работе [7], З. А. Иофа выступил с возражениями против моей работы, желая сохранить представление об идентичности перенапряжения водорода на ртути и амальгаме.

В работах З. А. Иофа с сотрудниками по кинетике разложения амальгам чистота опытов осуществлялась чисто формальным приемом по числу перегонок и перекристаллизаций и контролировалась воспроизводимостью результатов. Однако для получения абсолютных значений эти критерии еще недостаточны. В производстве хлора и каустика амальгамные ванны в общем работают достаточно воспроизводимо, но не из-за отсутствия загрязнений, а из-за их относительного постоянства. В разных работах З. А. Иофа [7 и 8] в пределах каждой работы также имелась воспроизводимость результатов, но данные двух работ существенно отличаются между собой. Как известно, при измерениях поверхностного давления формальные приемы очистки также недостаточны, и необходимо применять механический прием очищения поверхности в самом измерении [9]. Аналогичный прием был применен и мною в опыте по разложению амальгамы. З. А. Иофа видит недоказательность этого опыта в том, что не было получено постоянства скорости разложения и упрекает автора в использовании для расчета единственной минимальной из полученных величин. Однако сам опыт показывает, как велика чувствительность перенапряжения водорода на амальгаме к поверхностным загрязнениям и как трудно получить результат, о котором можно было бы с уверенностью сказать, что он и характеризует наименьшую величину перенапряжения. Автор и не ставил себе целью получить абсолютный результат и не выдавал его за таковой. Что касается выбора лишь одной из величин, то нужно

казать, что эта величина была получена как средняя за сутки, и можно было бы ормально, отмечая выделение водорода по часам, найти ее как среднее из 24 измерений. В опытах З. А. Иофа амальгама полностью разлагалась за несколько часов, в моем опыте она не разложилась и наполовину за 11 суток. Не всегда много цифр стоят более одной. Наличие загрязнений в опытах З. А. Иофа с сотрудниками ризнается и самими авторами в их же работах [7 и 8], причем именно из-за наличия загрязнений им приходилось прекращать опыт через несколько часов. И все же, несмотря на то что перенапряжение водорода на амальгаме натрия оказывается более высоким, чем на ртути, З. А. Иофа продолжает доказывать, что перенапряжение водорода на ртути и амальгаме натрия одинаково, а различие относится лишь к тому, что в одном случае речь идет о кислой, а в другом о щелочной среде.

З. А. Иофе считает, что величина перенапряжения водорода в 1,8 V рассчитана мной неправильно. Однако расчет З. А. Иофа приводит к величине 1,831 V, если не считать поправки на снижение перенапряжения с ростом концентрации щелочи — поправки, введение которой обосновывается работой [8], вышедший из печати после сдачи моей работы в редакцию. С введением этой поправки перенапряжение водорода в $1N$ щелочи становится по З. А. Иофа равным 1,611 V, что по З. А. Иофа на 91 mV превышает данные работы [8] с которой, вследствие ее более позднего опубликования, я не производил сравнения, и на 151 mV превышает величину перенапряжения, полученную в работе [7], с которой я сравнивал свои результаты. Таким образом в работе З. А. Иофа [8] перенапряжение водорода на амальгаме на 60 mV выше, чем в работе [7], а по моим данным перенапряжение выше, чем в работе [8], еще на 91 mV. Я думаю, что есть основания подозревать, что в опытах по разложению амальгам еще не достигнута нужная чистота.

З. А. Иофа экстраполирует полученную в моем опыте величину перенапряжения 1,831 V при pH = 12 к pH = 14 по выведенной им совместно с О. А. Капцан [8] зависимости перенапряжения от pH, выражающейся в 105 mV на каждую единицу pH. Попробуем применить такую же экстраполяцию к pH = 7. Тогда получим, что перенапряжение водорода на амальгаме в нейтральном растворе составляет $1{,}831+5\cdot 0{,}105=$ $=2{,}356$ V. Если же экстраполировать данные В. С. Багоцкого и И. Е. Яблоковой [10] по перенапряжению водорода на ртутном катоде в фосфатном буферном растворе при pH = 6,9 до плотности тока 1А / см^2, то получим величину 1,83 V. Таким образом получается, что перенапряжение водорода на амальгаме при плотности тока 1А / см^2 в нейтральном растворе солей более чем на 0,5 V превосходит перенапряжение на ртути в тех же условиях. Отсюда следует, что ссылка автора на работу [11], в которой наблюдалось повышение перенапряжения на 0,51 V при переходе к условиям, в которых было возможно образование амальгамы калия, не ошибочна, как утверждает З. А. Иофа, а значительно более обоснована, чем предположение о подщелачивании приэлектродного слоя. Тем более что, как это известно З. А. Иофа, при высокой плотности тока из подщелоченного раствора неизбежно образуется амальгама щелочного металла. То обстоятельство, что З. А. Иофа и О. А. Капцан [8] не обнаружили зависимости перенапряжения водорода от природы растворенного в ртути щелочного металла, не является доказательным. Если эти авторы не смогли обнаружить существенного различия между перенапряжением водорода на ртути и амальгаме какого-либо щелочного металла, перенапряжения на которых могут различаться весьма существенно, то нет и оснований думать, что в их опытах могли быть установлены значительно меньшие различия между амальгамами разных щелочных металлов, различия в поверхностных натяжениях которых меньше, чем между ртутью и амальгамой какого-либо щелочного металла.

Далее в своих замечаниях З. А. Иофа приводит ряд рассуждений в пользу теории замедленного разряда ионов. Их рассмотрение увело бы нас в сторону от обсуждаемого предмета, поскольку автор не разделяет взглядов сторонников теории замедленного разряда ионов. К сожалению, работы автора с критикой теории замедленного разряда ионов пока не опубликованы на страницах Журнала физической химии.

Поступила
1.XI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Е. Хомутов, Журн. физ. химии, 24, 1201, 1950.
2. А. К. Лоренц, Журн. физ. химии, 24, 853, 1950.
3. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 113, 1952.
4. С. Н. Задумкин, Журн. физ. химии, 27, 502, 1953.
5. Л. Н. Фрумкин, Zs. phys. Chem., 160, 116, 1932.
6. Г. И. Волков, Журн. физ. химии, 27, 195, 1953.
7. З. А. Иофа, З. Б. Печковская, ДАН, 59, 265, 1948.
8. О. Л. Капцан, З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 26, 201, 1952.
9. Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, ГТТИ, 1947.
10. В. С. Багоцкий, И. Е. Яблокова, Журн. физ. химии, 23, 413, 1949.
11. D. Ilkovič, Coll. Czech. Chem. Com., 4, 48, 1932.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О СВЯЗИ МЕЖДУ ПЛОТНОСТЯМИ ЖИДКОСТИ В ТРОЙНОЙ И КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКАХ

А. В. Воронель

В настоящей работе показано, что отношение плотности жидкости в тройной точке $\rho_т$ к критической плотности $\rho_к$ является величиной постоянной и равной 2,7 для простых жидкостей. Простыми мы будем называть жидкости неполярные, неассоциирующиеся, состоящие из атомов или молекул с шаровой или близкой к ней симметрией. Такое определение класса простых жидкостей впервые сформулировано в работах сотрудников криогенной лаборатории ФТИ АН УССР [1—3]. Показано, что текучесть всех простых жидкостей есть линейная функция температуры [1].

В табл. 1 приведены значения $\rho_т / \rho_к$ для простых жидкостей. В столбце 1 приведены данные для инертных газов, которые в наибольшей степени соответствуют определению простой жидкости, в столбце II даны $\rho_т / \rho_к$ для веществ с несколько более сложной структурой молекул (двухатомных, многоатомных). В столбце III приведены данные для жидкостей, которые по некоторым признакам (например, по характеру зависимости текучести от температуры) являются не вполне простыми. Данные для столбца I и H_2 взяты непосредственно из указанных в ссылках источников. Значения $\rho_т$ в столбцах II и III табл. 1 (как и в табл. 2 и 3) найдены экстраполяцией данных, которые приведены в указанной литературе.

Таблица 1

I			II			III		
Вещество	$\rho_т / \rho_к$	Литерат.	Вещество	$\rho_т / \rho_к$	Литерат.	Вещество	$\rho_т / \rho_к$	Литерат.
He	2,49*	[4]	H_2	2,77	[6]	O_2	3,00	[10]
Ne	2,58	[5]	N_2	2,83	[7]	Cl_2	3,00	[11]
Ar	2,68	[5]	CO	2,82	[8]	Br_2	2,75**	[11], [20]
Kr	2,72	[5]	CH_4	2,81	[9]	Hg	~3	[11], [20]
Xe	2,66	[5]				C_2H_4	3,03	[12]
						CCl_4	3,00	[13]

* В качестве $\rho_т$ для He принята плотность при $T = 1{,}2$°K; $p = 25$ атм, так как в этой области плотность очень слабо меняется с температурой.

** Табличное значение $\rho_к$ для Br_2 весьма ненадежно. (См. сноску в конце статьи.)

Отклонения $\rho_т / \rho_к$ от величины 2,7, принятой для инертных газов, в столбце II не превышает 5%, а в столбце III достигает 12%. Внутри столбцов отношение $\rho_т / \rho_к$ остается почти строго постоянным, если не считать He, Ne и H_2, слабые отклонения для которых, возможно, объясняются квантовыми эффектами [14], [15].

Величину $\rho_т / \rho_к$ можно поставить в соответствие со способностью жидкости к ассоциации. В столбце I табл. 2 расположено несколько органических жидкостей в порядке возрастания способности к ассоциации. Способность этих жидкостей к ассоциации оценивалась по характеру зависимости вязкости этих жидкостей от температуры [1].

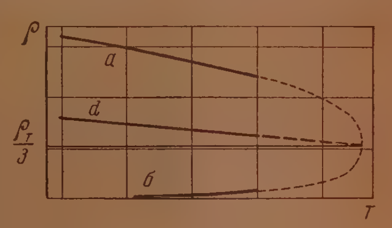
Таким образом величина $\rho_т / \rho_к$ для ассоциирующихся жидкостей тем больше, чем больше их способность к ассоциации. Это кажется понятным, так как с повышением температуры ассоциация уменьшается, а при низких температурах ассоциация как бы завышает значение плотности. Следовательно, отношение $\rho_т / \rho_к$ для таких жидкостей должно быть завышенным.

Таблица 2

I			II			
Вещество	$\rho_т/\rho_к$	Литерат.	Вещество	$\rho_т/\rho_к$	$\mu\cdot10^{18}$CGSE	Литерат.
C_2H_6	3,11	[16]	H_2O	2,50	0,57—1,84	[13]
C_3H_6	3,18	[9]	NO	2,54	0,16	[11], [16]
C_3H_8	3,23	[16]	CO_2	2,56	0,14—0,31	[16]
C_2H_6O	3,30	[17]				
CH_4O	3,33	[18]				

Наличие добавочного (дипольного) взаимодействия должно, как кажется, уменьшать значения $\rho_т/\rho_к$, уплотняя жидкость. К сожалению, трудно таким же образом поставить величину $\rho_т/\rho_к$ в соответствие с дипольным моментом для полярных жидкостей. Полярные жидкости либо являются ассоциирующимися (спирты, вода), либо диссоциируют (расплавленные соли). Для некоторых полярных жидкостей значения $\rho_т/\rho_к$ даны в столбце II табл. 2. В третьей колонке столбца II таблицы приведены величины дипольного момента молекул этих веществ.

Так как плотность простой жидкости изменяется в пределах от $\rho_к$ до $\rho_т=2{,}7\rho_к$, то таким образом определяется ширина интервала жидкого состояния. Неравенства $\rho/\rho_к-1 \ll 1$ и $|\rho/\rho_к - 2{,}7| \ll 1$ соответственно определяют предельные случаи, «вблизи критической точки» и «вблизи точки плавления».



Плотности сосуществующих фаз (жидкости и пара) в зависимости от температуры. a — ветвь кривой, соответствующая жидкому состоянию ($\rho_ж[t^0]$); $б$ — ветвь, соответствующая газообразному состоянию вещества ($\rho_г$); $d-\frac{\rho_ж+\rho_п}{2}$

Соотношение $\rho_т=2{,}7\,\rho_к$ выражает принцип соответственных состояний для простых жидкостей. Аналогичное соотношение для температур ($T_т=0{,}555T_к$) выполняется только для инертных газов [14]. Представляется понятным, что соотношение для плотностей жидкости имеет более общий характер, так как для состояния жидкости существенную роль играет взаимодействие между частицами. В случае простых жидкостей (когда ρ пропорционально числу молекул) кубический корень из $\rho_т/\rho_к$ показывает, во сколько раз изменяется среднее расстояние между молекулами во всем интервале жидкого состояния.

Металлы, являющиеся одноатомными, простыми жидкостями [1] или во всяком случае близкими к таковым, повидимому, должны удовлетворять вышеприведенному соотношению (см. табл. 1, Hg). Отсюда возникает возможность определить критические величины металлов, используя данные о плотности этих металлов при различных температурах, соотношение $\rho_т/\rho_к=3{,}0$ *, и закон прямолинейного диаметра для плотностей сосуществующих фаз жидкости и пара. Закон прямолинейного диаметра записывается в следующем виде: $\frac{\rho_ж+\rho_п}{2}=a+bt^\circ$, где $\rho_ж$ и $\rho_п$ — плотности жидкости и пара соответственно, a и b — константы, характерные для данного вещества, t° — температура. Учитывая, что для металла $\rho_п$ в тех пределах, где имеются экспериментальные определения $\rho=\rho(t^\circ)$, пренебрежимо мало по сравнению с $\rho_ж$ и можно считать, что $\frac{\rho_ж+\rho_п}{2}\approx\frac{\rho_ж}{2}$. Следовательно, для проведения диаметра достаточно лишь данных $\rho_ж(t^\circ)$ вблизи температуры плавления. Абсцисса точки пересечения диаметра с прямой $\rho_к=\rho_т/3$ даст значение $t_к$ (см. рисунок).

Так как для ртути известна почти вся кривая $\rho(t^\circ)$, была произведена проверка высказанных предположений. Вычисления дали $T_к=1600\pm100$, $\rho_к=4{,}5\pm0{,}3$ г/см³.

* Кажется целесообразным полагать $\rho_т/\rho_к$ для металлов не 2,7, а 3, отнеся их к группе веществ столбца III табл. 1.

Учет плотности пара уменьшает $T_к$ на 5—10%. Табличные данные: $T_к > 1550°$ С и $\rho_к$ от 4 до 5 г/см³. Таким образом метод дает совпадение с экспериментом в пределах погрешности эксперимента. Ошибка при подобных вычислениях определяется отклонениями от закона прямолинейного диаметра, неточностью определения константы $\rho_т / \rho_к$ и погрешностью графических вычислений. Полная ошибка при определении $T_к$ не должна превышать 5—10%, в худшем случае 15%.

В табл. 3 приведены вычисленные указанным методом критические температуры и плотности для некоторых металлов и фосфора.

Таблица 3

Вещество	$\rho_{пл}$, г/см³	$\rho_к$, г/см³	Т. пл. °С	Т кип., °С	$T_к$, °С	T^*_k, °С	Литерат.
Li	0,518	0,173	180	1100—11400	1950±50		[21]
Na	0,93	0,31	97,7	883	1375±50		[20]
K	0,826	0,275	62,5	776	1290±50		[11]
Cs	1,836	0,612	28	670—705	750±100		[11]
Cu	8,0	2,670	1083	2292—2837	3900±100		[11]
Ag	9,32	3,11	960	1955—2177	4050±100		[11]
Au	17,3	5,76	1063	2750	5800±100		[20]
Mg	1,59	0,53	651	1100	3200±50		[20]
Zn	6,92	2,31	419	906	2740±50		[20]
Cd	8,02	2,67	321	767	2600±100		[20]
Al	2,38	0,793	660	2400	3550±100		[20]
Ga	6,084	2,03	30	1700—2300	3400±100		[21]
Sn	7,00	2,33	232	2000	4125±50		[20]
Pb	10,686	3,57	327	1752	3150±50		[20]
Pn	1,745	0,582	44,5	287	700±50	948[22], 721 [23]	[19]
Bi	10,07	3,35	270	1500	3075±100		[20]
Se	4,06	1,35	217	680	1600±100		[20]
Fe	7,21	2,405	1530	2880	4050±100	3700 [24]	[11]

В третьем и четвертом столбцах таблицы даны значения температур плавления (*Т.* пл.) и кипения (*Т.* кип.). В шестом столбце указаны $T^*_к$, оцененные из других соображений. Из таблицы видно, что вычисленные $T_к$ находятся в разумном отношении к т. пл. и т. кип.

Для того чтобы убедиться в правильности проведенных вычислений был произведен ряд двусторонних проверок: при известном $T_к$ графически находилось $\rho_к$* и сравнивалось с величиной $\rho_т / 3$, а затем по величине $\rho_т / 3$ находилось $T_к$ и сравнивалось с табличным значением. В обоих случаях ошибки для Br_2,J_2 и S_n** оказались меньше 2; 2,5%, а для F_2, данные для которого весьма неполны, ошибка около 15—20%.

В заключение пользуюсь случаем выразить благодарность Б. И. Веркину за помощь и постоянный интерес к моей работе, а также Н. А. Рогинкиной и М. Я. Азбелю за обсуждение и советы при выполнении работы.

ВЫВОДЫ

1. Установлено что для простых жидкостей $\rho_т / \rho_к = 2{,}7$.

2. При помощи установленного соотношения вычислены критические температуры и плотности для 17 металлов и фосфора.

3. Придан более точный смысл понятию ширины интервала жидкого состояния, и показано, что среднее расстояние между молекулами простых жидкостей может изменяться максимум в $\sqrt[3]{2{,}7} \approx 1{,}4$ раза.

Харьковский государственный университет

Поступила 24.V.1954

* Такое вычисление для $\rho_к$ Br_2 дает значение 1,07, которое лучше укладывается в табл. 1, чем значение 1,18, приведенное в [11]. См. сноску на стр. 392.

** Проверка производилась для веществ, которые по своим свойствам относятся к группе веществ столбца III табл. 1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Руденко, Диссертация, ФТИ АН УССР, 1947.
2. Е. С. Боровик, ЖЭТФ, 17, 328, 1947.
3. Б. И. Веркин и Н. С. Руденко, ЖЭТФ, 20, 523. 1950.
4. В. Кеезом, Гелий, ИИЛ. Москва, 1949.
5. De Boer, Physica, 14, 139, 1948; de Boer, A. Michels, Physica, 5, 945, 1938.
6. Кэй и Лэби, Справочник физика-экспериментатора, ГИТТЛ, 1947.
7. E. Mathias, Kamerlingh Onnes, Grommelin, Commun. of Leiden, 145c, 1914.
8. Grommelin, Bijleveld, Grigg, Commun. of Leiden, 20, № 221 — B, 1932.
9. В. Г. Фастовский, Разделение газовых смесей, ГИТТЛ. 1947.
10. E. Mathias, Kamerlingh Onnes, Commun. of Leiden, No 117, 1911.
11. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 1926—1936.
12. E. Mathias, Grommelin, Kamerlingh Onnes, Watts, Commun. of Leiden, 189—a, 1912.
13. Справочник химика, ГНТИХЛ, 1951.
14. Guggenheim, Journ. Chem. Phys., 7, 13, 1945.
15. де-Бур, Усп. физ. наук, 51, 41, 1953.
16. Гельперин, Зеликсон, Раппопорт, Справочник по разделению газовых смесей, ГНТИХЛ, 1953.
17. Timmermans, Bull. cl. sci. acad. Roy Belg., 32, 299, 1923.
18. Timmermans, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc., 13, 310, 1912.
19. Техническая энциклопедия, Справочник физико-химических и техологических величин, Изд-во «Советская энциклопедия», 1927—1931.
20. М. П. Славинский, Физико-химические свойства элементов, ГНТМЛ, 1952.
21. М. А. Филянд, Е. И. Семенова, Свойства редких элементов, ГНТМЛ, 1953.
22. van Laar, Chemisch Weekblad, 16, 1557, 1919.
23. Intern. Critical Tables of Num. Data Phys., Chem., Tech., 1926—1933.
24. Kreichgauer, Natur. u. Offeub., 53, 362, 1906.

ОБЪЕМНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ

О. Б. Птицын

Одним из методов изучения разветвленности полимерных молекул может служить исследование их размеров в растворе. Размеры полимерной молекулы удобно характеризовать ее радиусом инерции, определяемым методом светорассеяния. В. Н. Цветков [1] и Цимм и Штокмайер [2] разработали теорию размеров разветвленных молекул, в которых «боковые» цепи сравнимы по своей длине с «основной» цепью. В этих работах показано, что при том же молекулярном весе радиус инерции разветвленной молекулы значительно меньше, чем радиус инерции линейной молекулы, и быстро убывает с ростом числа разветвлений в цепи.

Результаты указанных работ непосредственно применимы к случаю, когда можно пренебречь объемными эффектами, т. е. взаимодействием между отдаленными звеньями цепочки, а также между звеньями цепочки и молекулами растворителя. Согласно современным представлениям [3], [4] этот случай осуществляется в плохих растворителях вблизи точки осаждения, когда второй вириальный коэффициент равен нулю. Настоящая работа посвящена учету влияния объемных эффектов на размеры разветвленных полимерных молекул, что существенно для интерпретации результатов опытов, проведенных в хороших растворителях.

Как известно [5], распределение звеньев полимерной цепи относительно центра тяжести приближенно является гауссовым.

Основываясь на этом, можно принять в отсутствие объемных эффектов гауссово распределение для радиуса инерции полимерной цепочки:

$$W_0(R)\,R^2\,dR = 4\pi\left(\frac{3}{2\pi\overline{R^2_{\beta 0}}}\right)^{3/2} e^{-3R^2/2\overline{R^2_{\beta 0}}}\,R^2\,dR. \qquad (1)$$

Здесь $\overline{R^2_{\beta 0}}$ — средний квадрат радиуса инерции разветвленной цепи с числом ветвей β.

Имеем $\overline{R^2_{\beta 0}} = g^2\overline{R^2_0}$*, где $\overline{R^2_0} = \frac{1}{6}NA^2$ — средний квадрат радиуса инерции линейной цепи (N — число звеньев, A — эффективная длина звена с учетом фиксированных валентных углов и заторможенного внутреннего вращения), а g^2 вычислено как функция от β в работах [1] и [2].

Объемные эффекты должны изменять функцию распределения для R, так что

$$W(R) = W_0(R)\,F(R),$$

где $F(R)$ — относительное число конфигураций, разрешенных объемными эффектами.

Заменим цепочку эквивалентной сферой с радиусом R и будем считать распределение сегментов в этой сфере равномерным. Тогда легко видеть [6], [7], что

$$F(R) \approx \exp\left(-\frac{N^2 v_0}{V}\right), \qquad (2)$$

где v_0 — эффективный объем звена, а V — объем сферы.

Учитывая, что $V \sim R^3$, имеем

$$W(R)\,R^2\,dR = \text{const}\cdot\exp\left\{-\frac{9R^2}{g^2NA^2} - q\,\frac{N^2 v_0}{R^3}\right\}R^2\,dR \qquad (3)$$

---

* Индекс 0 при $\overline{R^2_{\beta 0}}$ и $\overline{R^2_0}$ означает, что эти величины вычислены без учета объемных эффектов.

(q — численный фактор). Отсюда следует, что

$$\overline{R^2_\beta} = \varkappa^2 g^2 \frac{1}{6} NA^2, \tag{4}$$

где

$$\varkappa^5 - \varkappa^3 = q \frac{\sqrt{N} v_0}{A^3} \frac{1}{g^3}. \tag{5}$$

Для линейной цепочки

$$\overline{R^2} = \varkappa_0^2 \frac{1}{6} NA^2, \tag{6}$$

где

$$\varkappa_0^5 - \varkappa_0^3 = q \frac{\sqrt{N} v_0}{A^3}. \tag{7}$$

Следовательно,

$$\varkappa^5 - \varkappa^3 = \frac{\varkappa_0^5 - \varkappa_0^3}{g^3}, \tag{8}$$

откуда при $\varkappa_0 \gg 1$, $\varkappa = \varkappa_0 / g^{3/5}$.

При выводе уравнения (5) мы сделали два упрощающих предположения: замена цепочки эквивалентной сферой и равномерное распределение сегментов внутри этой сферы. Покажем, что оба эти предположения влияют лишь на значение q в уравнении (5) и, следовательно, не изменяют уравнения (8), в которое q не входит. Для этого проведем вычисление среднего квадрата расстояния между концами линейной цепочки $\overline{h^2}$ при тех же предположениях и сравним с результатом, полученным ранее нами совместно с М. В. Волькенштейном [7], [8] без этих предположений.

Заменяя цепочку эквивалентной сферой диаметра h и считая распределение сегментов внутри этой сферы равномерным, получаем по аналогии с (3)

$$W(h)\, h^2\, dh = \text{const} \cdot \exp\left\{-\frac{3h^2}{2NA^2} - q' \frac{N^2 v_0}{h^3}\right\} h^2\, dh, \tag{9}$$

откуда

$$\overline{h^2} = \varkappa^2 NA^2, \tag{10}$$

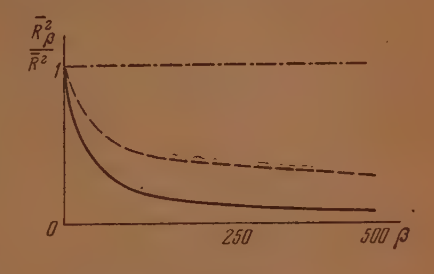
где

$$\varkappa^5 - \varkappa^3 = q' \frac{\sqrt{N} v_0}{A^3}, \tag{11}$$

что только численным множителем отличается от формулы (6,30а) работы [9] и согласуется также с результатом термодинамической теории Флори — Фокса [3]. Следовательно, сделанные нами при выводе уравнения (5) предположения не влияют на уравнение (8).

Уравнение (8) показывает, что влияние объемных эффектов на размеры молекулы, измеряемое параметром $\varkappa$, тем больше, чем меньше g, т. е. чем больше β.

Этот результат вполне естествен, так как разветвленные цепи имеют более компактную форму, и, следовательно, объемные эффекты должны играть в них большую роль, чем в линейных.



На рисунке изображена зависимость отношения $\overline{R^2_{\beta 0}} / \overline{R^2_0}$ от β согласно теории В. Н. Цветкова [1] (сплошная кривая), а также зависимость $\overline{R^2_\beta} / \overline{R^2}$ от β с поправкой на объемные эффекты (при $\varkappa_0 = 1{,}5$), в соответствии с уравнениями (4) — (7) (пунктирная кривая). Рисунок показывает, что объемные эффекты частично компенсируют уменьшение размеров молекул, обусловленное разветвленностью. Разумеется, и в хороших растворителях размеры разветвленных цепочек значительно меньше, чем линейных, однако при количественном определении g из экспериментальных данных и сопоставлении полученных результатов с химическим строением молекул надо иметь в виду, что опыт непосредственно дает нам не g, а $g \frac{\varkappa}{\varkappa_0}$. Поэтому экспериментально определенные значения g оказываются больше ожидаемых, а, следовательно, экспериментальные значения β — меньше ожидаемых, что подтверждается опытом [9] — [11]. При этом опыт показывает, что наибольшие расхождения наблю-

даются в области больших молекулярных весов, что вполне естественно, так как при не очень больших $\varkappa$ отношение $\varkappa/\varkappa_0$ увеличивается с ростом N.

В работах [1] и [2] показано, что размеры разветвленных молекул гораздо слабее зависят от молекулярного веса, чем размеры неразветвленных. Покажем, что это верно только до тех пор, пока влиянием объемных эффектов можно пренебречь. Рассмотрим для наглядности случай очень больших N, когда $\varkappa \gg 1$. Из работы [1] следует, что при $N \gg 1$, $g^2 \sim \frac{\ln N}{N}$, откуда (так как $\overline{R_0^2} \sim N$)

$$\overline{R_{\beta 0}^2} = g^2\, \overline{R_0^2} \sim \ln N. \tag{12}$$

Однако с учетом объемных эффектов при $\varkappa_0 \gg 1$ из (4)—(7) имеем (так как $\overline{R^2} \sim N^{6/5}$)

$$\overline{R_\beta^2} = g^2 \frac{\varkappa^2}{\varkappa^2}\, \overline{R^2} = g^{4/5}\, \overline{R^2} \sim N^{4/5} (\ln N)^{2/5}. \tag{13}$$

Очевидно, что (13) значительно меньше отличается от зависимости $\overline{R^2} \sim N^{6/5}$, чем (12) от зависимости $\overline{R_0^2} \sim N$.

Следовательно, судить о степени разветвленности молекулы по зависимости ее размеров от молекулярного веса можно только в плохих растворителях, где объемными эффектами можно пренебречь*.

Это непосредственно подтвердилось проведенным Турмондом и Циммом [12] экспериментальным исследованием размеров молекул искусственно разветвленного полистирола. Указанные авторы показали, что в плохом растворителе, где второй вириальный коэффициент близок к нулю, размеры разветвленных молекул, определенные методом светорассеяния, слабее зависят от молекулярного веса, чем размеры неразветвленных. В то же время в сравнительно хорошем растворителе это различие исчезает.

Изложенное показывает, что для определения разветвленности полимерных молекул следует пользоваться абсолютными значениями $\overline{R^2}$, а не зависимостью $\overline{R^2}$ от N. При этом для количественного определения степени разветвленности необходимо вести работу с плохими растворителями.

В заключение автор приносит искреннюю благодарность М. В. Волькенштейну за интерес к работе и обсуждение результатов.

Академия наук СССР
Институт высокомолекулярных соединений
Ленинград

Поступило
10.IX.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, ДАН, 78, 1123, 1951.
2. B. Zimm, W. Stockmayer, Journ. Chem. Phys., 17, 1301, 1949.
3. P. Flory, T. Fox, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 1904, 1951.
4. B. Zimm, W. Stockmayer, M. Fixman, Journ. Chem. Phys., 21, 1716, 1953.
5. P. Debye, F. Bueche, Journ. Chem. Phys., 20, 1337, 1952.
6. P. Flory, Journ. Chem. Phys., 17, 303, 1949.
7. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, ДАН, 86, 493, 1952.
8. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Усп. физ. наук, 49, 501, 1953.
9. J. Schaefgen, P. Flory, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 2709, 1948.
10. B. Zimm, Ann. N. Y. Acad. Sci., 57, 332, 1953.
11. W. Stockmayer, M. Fixman, Ann. N. Y. Acad. Sci., 57, 334, 1953.
12. C. Thurmond, B. Zimm, Journ. Polymer. Sci., 8, 477, 1952.

* Разумеется, этот вывод применим только к молекулам с достаточно редкими ветвями, где длина отрезка цепи между двумя соседними разветвлениями значительно больше размеров жесткого участка цепи.

ХРОНИКА

УЧЕНЫЕ КИТАЯ ОБСУЖДАЮТ ВОПРОСЫ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Опубликованные в журнале «Кэсюэ тунбао», 2, № 3 (март 1952) статьи советского ученого, в которой подвергнута критике псевдонаучная резонансная теория, было встречено с большим вниманием научными работниками Китая. В течение восьми месяцев проходило активное изучение и обсуждение этого вопроса.

На химическом факультете бывшего Яньцзинского университета (последний в настоящее время слился с Пекинским университетом) в мае 1952 г. был организован курс «Критика резонансной теории», а также создана исследовательская группа. Все аспиранты факультета, студенты 4-го курса, а также часть преподавателей приняли участие в изучении этого курса. Организация последнего преследовала цель овладения естественными науками с позиции диалектического материализма, глубокой критики идеалистической, реакционной, псевдонаучной теории химического строения вещества — резонансной теории — для устранения препятствий к овладению научной теорией химического строения вещества. Весь курс состоит из пяти частей: 1) Обзор резонансной теории и теории мезомерии; 2) Философские вопросы, затрагиваемые резонансной теорией; 3—4) О так называемой физико-математической основе резонансной теории; 5) Знакомство с теорией химического строения А. М. Бутлерова. Основной формой изучения материала курса являются семинары, в ходе которых освещаются изучаемые вопросы, а участники семинаров выступают с докладами.

Эти занятия оказались очень плодотворными. Основным результатом явилось осознание направляющей роли марксизма-ленинизма в исследованиях в области естественных наук, уяснение положения о том, что ошибочные реакционные установки, взгляды, методы тормозят развитие науки, что научный работник-естественник должен быть материалистом-диалектиком.

По инициативе химического факультета университет «Цинхуа» организовал в июне 1952 г. дискуссию на тему «Критика резонансной теории», в которой приняли участие преподаватели и студенты университета «Цинхуа», Пекинского и Яньцзинского университетов, а также других учебных заведений, всего более 40 человек. Центральное место в дискуссии заняло выступление проф. Сюй Жуй-хуань на тему «Физические основы химических соединений». Последний подробно изложил физическую сущность химических соединений, действие сил между двумя и несколькими атомами и дал анализ резонансной теории. Проф. Тан Ю-ци выступил на тему «Место резонансной теории в общей теории химического строения вещества». Он начал свое выступление с обзора классических теорий и ясно указал на махистские ошибки резонансной теории. Проф. Чжан Пан сделал доклад на тему «Теория мезомерии и ее критика», а также указал на общие ошибки теорий резонанса и мезомерии. Последним выступил проф. Фын Синь-дэ, который осветил взгляды Бутлерова и изложил вопрос о написании структурных формул В прениях, последовавших за этим, были обсуждены некоторые конкретные вопросы. Выступавшие при этом указывали на необходимость глубокой критики существа ошибок резонансной теории и подробного освещения научной теории строения вещества. Некоторые товарищи указывали на то, что не следует сводить дискуссию только к техническим вопросам, что необходимо поднять ее до уровня дискуссии о проблемах мировоззрения. Все пришли также к выводу о необходимости китайских ученых вместе с советскими учеными бороться с идеалистической лженаукой для того, чтобы развивать подлинную материалистическую науку.

Харбинский политехнический институт провел в июне 1952 г. 2-ю конференцию по вопросам научно-технической работы и методики преподавания. На конференции аспиранты Чжоу Дин и др. выступили с докладами на тему «Современная теория строения органических соединений и так называемая резонансная теория». В докладах подчеркивалось, что критика резонансной теории является проявлением суровой классовой борьбы, развернувшейся на научном и идейном фронтах, а также разъяснялось значение критики резонансной теории в деле проводимого в настоящее время идеологического перевоспитания преподавателей высших учебных заведений. В докладах в сжатой форме излагалось учение Бутлерова о химическом строении вещества, говорилось о так называемой «резонансной теории», о правильном направлении

развития теории строения органических соединений и о задачах ученых-химиков Китая. После пленарных заседений конференции развернулось обсуждение в секции химической промышленности, во время которого широко критиковались идеалистические ошибки резонансной теории.

Институт новейшей физики Академии наук Китая в июне 1952 г. провел дискуссию, в ходе которой был подвергнут критике идеализм в квантовой механике. Объектом критики явилось ошибочное применение резонансной теории к квантовой механике. Участники наметили также проведение в систематической и организованной форме дискуссии на тему «Идеализм в квантовой механике» и «Критика резонансной теории».

В последнее время на химическом факультете Пекинского университета в учебную программу был введен курс строения вещества. Университет им. Сун Ят-сена, Хэнаньский университет и другие готовят включение в учебную программу материалов по критике резонансной теории.

Перевод с китайского статьи, помещенной в журнале «Кэсюэ тунбао» (Научный вестник), № 1, стр. 96—97, 1953.

Перевел *А. С. Козубов*

СОДЕРЖАНИЕ

Дискуссия

Письма в редакцию

Хроника

Т-02432 Подписано к печати 25/III 1955 г. Печ. л. 16,4 + 3 вклейки Уч.-изд. л. 17,4
Формат бумаги 70×108 1/16. Бум. л. 6 Зак. 987. Тираж 4450 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 18 руб.